

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI
“FEDERICO II”**



*Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e
della Produzione Industriale*

**DOTTORATO DI RICERCA IN INGEGNERIA DEI PRODOTTI E DEI
PROCESSI INDUSTRIALI XXIX CICLO**

Laminati compositi autorinforzati a base di poliammidi

Coordinatore
Prof. Giuseppe Mensitieri

Dottorando
Ing. Paolo Vecchione

Tutor
Prof. Ing. Domenico Acierno
Ing. Pietro Russo
Prof. Ing. Ernesto Di Maio

TRIENNIO 2014/2017

Pubblicazioni/Congressi

Di seguito è riportata la lista di pubblicazioni e comunicazioni a congressi scientifici effettuati nel corso di questo dottorato di ricerca. Questi lavori sono basati su quanto presentato in questa tesi e sono riportati come riferimento.

P. Vecchione, D. Acierno, M. Abbate, P. Russo *Hot compacted self reinforced polyamide 6 composite laminates* Composites Part B: Engineering 110, 39-45 (2017).

I. Papa, P. Vecchione, V. Lopresto, A. Langella, P. Russo, F. Cimino *Penetration impact behavior of hot-compacted self-reinforced polyamide 6 composite laminates* Sottomesso a International Journal of Automotive Composites – Special Issue “Advances in Automotive Composites” in data 8 Febbraio 2017.

Patti A., P. Vecchione, D. Acierno, P. Russo *Effetto della composizione e di variabili tecnologiche sulla conducibilità termica di nano compositi a matrice polipropilenica* Atti del XII Convegno Nazionale AIMAT 2014, 21-24 settembre 2014 Lecce. (ISBN 9788894040203)

P. Vecchione, D. Acierno, P. Russo *Mechanical properties of self reinforced polyamide based composite systems* Atti del First International Conference on Automotive Composites, 21-23 Settembre 2016, Lisbona (Portugal).

Abstract

Isotropic polymers lack adequate strength and stiffness for many engineering applications. In order to improve these properties polymers can be filled with structural reinforcements such as glass, carbon and natural fibres or fabrics. However, current major trends focus on simple monocomponent systems in an effort to reduce costs and increase recyclability. Composite systems, by definition, involve at least two phases with different material properties. With the introduction of careful processing routes, it has been proven possible to create a fibrous, two phase composite, in which both components are similar or belonging to the same family of polymers. In light of this observation, the research is found on composite hybridized structures based on commercial cloths and prepared by a technology best known as hot compaction. In particular the interest is concentrated on two commercial fabrics constituted by nylon 6 fibers and an high tenacity cloth constituted by woven polyamide 6,6 fibers.

The processing temperature is chosen from previous calorimetric tests to have a selective surface melting of the fibers and to obtain new composite structures in which the matrix is formed by the recrystallization of the melted fraction while the portion of not melted fibers constitutes the reinforcement. About the pressure conditions, instead, the choices are mostly based on previous experiences.

Operating in this way, single polymer composites (SRPMs) based on each PA6 fabric involving 24, 30 and 36 layers of each fabric, and on the PA6,6 involving 8 layers of cloth are prepared and investigated taking compression molded plates based on a commercial neat PA6 grade, even containing 30% by weight of glass fibers, and analogous systems based on PA6,6 resins, as reference materials for the former and the latter samples, respectively. All reference materials are prepared under similar processing conditions in terms of pressure profile and duration of the various stages of compaction but using a higher consolidation temperature with respect to composite laminated systems.

The improvement of both static and dynamic flexural moduli and the simultaneous reduction of the Charpy impact parameters, by increasing of the reinforcement effect for PA6 based systems, confirms the typical need to balance stiffness and toughness performances, well established for conventional composite systems, unless optimized production process and/or hybridization approaches are considered. In fact, a good compromise of mechanical performances is detected for the thickest red SRPM laminates and ascribed to the occurrence of more efficient failure mechanisms rather than the simple fiber breakage as witnessed by morphological analyses,

confirmed by low velocity impact tests and probably due to a lower compaction as can be seen from C-san measurements.

PA6,6 single polymer composites, with slow cooling rate in the temperature range of matrix crystallization, shows the best properties among the materials analysed, in terms of flexural performances, in static and dynamic configurations and toughness ability.

Overall, experimental findings collected so far can be considered as a good starting point to support the potential use of investigated single polymer composites for production of automotive components in replacing traditional glass fibers composites.

Sommario

INTRODUZIONE.....	11
1.1 SVILUPPO E DESIGN SOSTENIBILE.....	12
1.3 IMPATTO AMBIENTALE DEI POLIMERI.....	12
1.2.1 Il riciclaggio dei polimeri.....	13
1.3 POLIMERI FIBRO-RINFORZATI (FRP).....	14
1.4 LE POLIAMMIDI.....	14
1.5 LE POLIAMMIDI RINFORZATE CON FIBRA DI VETRO	18
1.6 LE POLIAMMIDI RINFORZATE CON FIBRA NATURALI	20
1.7 LE POLIAMMIDI SELF-REINFORCED	20
SELF REINFORCED POLYMERIC MATERIAL	21
2.1 INTRODUZIONE	22
2.2 IL CONCETTO DI MATERIALE POLIMERICO AUTO-RINFORZATO	22
2.3 CLASSIFICAZIONE E METODO DI FABBRICAZIONE.....	23
2.3.1 Produzione in situ.....	23
2.3.1.1 SRPMs mono-componente	23
2.3.1.2 SRPMs multi-componente	26
2.3.2 Produzione ex situ	26
2.3.2.1 Le fibre polimeriche.....	26
2.3.2.1.1 La filatura da fuso	27
2.3.2.1.2 Il processo di stiro a freddo.....	27
2.3.2.1.2 Filatura da soluzione (gel).....	28
2.3.2.2 Il Film stacking	28
2.3.2.3 SRPMs mono-componente e l'hot compaction.....	30
2.3.2.3.1 Ottimizzazione del processo di hot compaction	32
2.3.2.4 SRPMs multi-componente e consolidamento di nastri coestrusi.....	34
2.4 PA SELF REINFORCED	35
MATERIALI E METODI.....	37
3.1 MATERIALI UTILIZZATI	38
3.2 REALIZZAZIONE DEI SISTEMI COMPOSITI AUTORINFORZATI	40
3.2.1 Compositi PA6 self reinforced.....	40
3.2.2 Compositi PA6,6 self reinforced.....	43
3.2.3 Processo dei materiali di riferimento	47
3.3 TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE.....	47
3.2.1 Analisi termiche.....	47
3.2.2 Misura di densità e grado di vuoti	50
3.2.3 Caratterizzazione meccanica: Prove a flessione	51
3.2.4 Prove di impatto Charpy	52
3.2.5 Microscopia elettronica a scansione.....	55
3.2.6 Valutazione della frazione di fibra fusa	57
3.2.7 Controllo ultrasonico	57

3.2.8 Prove di impatto a bassa velocità (caduta del dardo).....	60
3.2.9 Analisi Dinamico-Meccanica (DMA).....	64

RISULTATI E DISCUSSIONE

SISTEMI A BASE DI PA6	68
4.1 INTRODUZIONE	69
4.2 CONTENUTO DI VUOTI.....	69
4.3 ANALISI TERMICHE	70
4.4 MISURAZIONE DELLA FRAZIONE DI FIBRA FUSA	75
4.4 CARATTERIZZAZIONE MECCANICA	77
4.4.1 Prove a flessione statiche	77
4.4.2 Prove ad impatto Charpy	80
4.5 ANALISI DINAMICO MECCANICHE	83
4.6 MICROSCOPIA A SCANSIONE ELETTRONICA : SEM.....	86
4.7 CONTROLLO CON ULTRASUONI.....	91
4.8 PROVE AD IMPATTO A BASSA VELOCITÀ	93
SISTEMI A BASE DI PA6,6	101
5.1 INTRODUZIONE	102
5.2 CONSIDERAZIONI IN MERITO ALLO STADIO AGGIUNTIVO DI RAFFREDDAMENTO PER IL PROCESSO DI B_{TQ}	102
5.3 CONTENUTO DI VUOTI NEI SISTEMI A BASE DI POLIAMMIDE 6,6	103
5.4 ANALISI TERMICHE	104
5.5 MISURAZIONE DELLA FRAZIONE DI FIBRA FUSA	107
5.6 CARATTERIZZAZIONE MECCANICA	109
5.6.1 Prove a flessione	109
5.6.2 Prove ad impatto Charpy	112
5.7 ANALISI DINAMICO MECCANICHE	113
5.8 MICROSCOPIA A SCANSIONE ELETTRONICA : SEM.....	116
CONCLUSIONI.....	122
APPENDICE	126
RIFERIMENTI	138

Indice delle figure

Figura 1-1 Formula di struttura di due poliammidi: il nylon 66 (in alto) ed il nylon 6 (in basso).	15
Figura 1-2 Crescita degli sferuliti durante il processo di solidificazione di un fuso polimerico.....	15
Figura 1-3 Struttura dei polimeri semicristallini	16
Figura 1-4 Rappresentazione schematica delle fasi α (a sinistra) e γ (a destra) della PA6.....	17
Figura 1-5 Struttura cristallina della fase α del nylon 6,6	18
Figura 2-1 Schema della formazione di strutture monodimensionali nel die a sezione convergente durante il processo di estrusione	24
Figura 2-2 Schema del funzionamento della procedura SCORIM nelle tre modalità base- A: i pistoni hanno 180° di sfasamento- B: i pistoni sono in fase- C: i pistoni lavorano a pressione costante	25
Figura 2-3 Schema del processo di film stacking.....	29
Figura 2-4 Schema del processo di <i>hot compaction</i>	30
Figura 2-5 Modulo a flessione in direzione longitudinale (•) e trasversale (▪) vs temperatura di <i>hot compaction</i> per fibre in polietilene [28].....	31
Figura 2-6 Tecnologia di coestrusione con stiramento addizionale per la produzione di nastri ad alta resistenza in SRPM.....	34
Figura 2-7 Produzione di compositi SRPM con la compattazione di nastri coestrusi allineati in un'unica direzione.....	35
Figura 3-1 Immagine al microscopio a scansione differenziale del tessuto Y_{tq}	38
Figura 3-2 Immagine al microscopio a scansione differenziale del tessuto R_{tq}	39
Figura 3-3 Immagine al microscopio a scansione differenziale del tessuto B_{tq}	39
Figura 3-4 Termogramma dei tessuti in poliammide 6: Y_{tq} e R_{tq}	40
Figura 3-5 Condizioni di stampaggio nel processo di <i>hot compaction</i> per il laminati Y e R.....	41
Figura 3-6 Tessuto Y_{tq} e campioni Y24, Y30 e Y36.....	42
Figura 3-7 Tessuto R_{tq} e campioni R24, R30 e R36.....	43
Figura 3-8 Termogramma del tessuto in poliammide 6,6: B_{tq}	43
Figura 3-9 Condizioni di stampaggio nel processo di <i>hot compaction</i> per il laminati B.	45
Figura 3-10 Tessuto B_{tq} e placchetta B8.	46
Figura 3-11 Esempio di una curva DSC per un generico materiale	49
Figura 3-12 Schematizzazione di un calorimetro differenziale.....	49

Figura 3-13 Shematizzazione di una prova a flessione su tre punti.	51
Figura 3-14 Schema del pendolo Charpy e della sistemazione del campione.....	53
Figura 3-15 Rappresentazione schematica di un SEM.....	56
Figura 3-16 Schema di funzionamento della tecnica Pulse-Echo	58
Figura 3-17 Esempio di un segnale A-scan.....	60
Figura 3-18 Tipologie di danno dovute all'impatto	61
Figura 3-19 Tipica curva Load- Deflection.....	62
Figura 3-20 Valutazione dell'energia assorbita nel caso di perforazione	63
Figura 3-21 Possibili geometrie di sollecitazione dell'analizzatore dinamico- meccanico.....	65
Figura 4-1 Termogramma del I stadio (a) e II stadio (b) in riscaldamento del tessuto Ytq, i compositi Y24, Y30 e Y36 e dei riferimenti in PA6.....	71
Figura 4-2 Termogramma del I stadio (a) e del II stadio (b) in riscaldamento del tessuto Rtq, i compositi R24, R30 e R36 e del riferimento PA6.....	72
Figura 4-3 Metodo di misurazione dei diametri delle fibre nei tessuti e nei relativi compositi (i valori numerici riportati sono i valori medi di più misurazioni a titolo esemplificativo).....	75
Figura 4-4 Curve sforzo-deformazione dei compositi analizzati nelle tre configurazioni confrontati con i riferimenti in PA6.....	78
Figura 4-5 Curve del a) modulo conservativo e del b) fattore di perdita $\tan\delta$ per i compositi SRPM realizzati a partire del tessuto Y _{tq} e dei riferimenti in PA6 in funzione della temperatura.	83
Figura 4-6 Curve del a) modulo conservativo e del b) fattore di perdita $\tan\delta$ per i compositi SRPM realizzati a partire del tessuto R _{tq} e dei riferimenti in PA6 in funzione della temperatura.	84
Figura 4-7 Immagine al SEM della superficie di frattura del riferimento PA6 puro	87
Figura 4-8 Immagini al SEM a 200X (a) 500X (b) e 1500X (c) della superficie di frattura del composito PA6+30%FV	89
Figura 4-9 Immagini al SEM delle superfici di frattura di tutti i sistemi analizzati: a) 24 strati (Y24 sx, R24 dx); b) 30 strati (Y30 sx, R30 dx); c) 36 strati (Y36 sx, R36 dx);	90
Figura 4-10 A-scan del campione non danneggiato.....	91
Figura 4-11 Immagini C-scan dei campioni SRPM (a) R30 e (b) Y30.....	92
Figura 4-12 Ampiezza del segnale ultrasonico, A, dell' A-scan dei SRPM vs numero di strati.....	93
Figura 4-13 Curva sforzo deformazione per i campioni Y(N)	94
Figura 4-14 Curva forza- spostamento per i campioni R(N).....	94
Figura 4-15 Curva forza-spostamento per i campioni composti da 24 strati.....	96

Figura 4-16 Curva forza-spostamento per i campioni composti da 30 strati.....	96
Figura 4-17 Curva forza-spostamento per i campioni composti da 36 strati.....	97
Figura 4-18 Relazione lineare tra l'energia di impatto U_p e lo spessore dei campioni SRPM	98
Figura 4-19 Curve energia-spostamento per i campioni Y(N)	98
Figura 4-20 Curve energia-spostamento per i campioni R(N)	99
Figura 5-1 Termogramma in raffreddamento del tessuto B_{tq} portato preventivamente alla T di processo	103
Figura 5-2 Termogramma del I stadio (a) e II stadio (b) in riscaldamento del tessuto B_{tq} , dei composti B8, e B8* e dei riferimenti in PA6,6.....	105
Figura 5-3 Modalità di misurazione del diametro delle fibre nel tessuto B_{tq} (a) e nei composti B8 (b) e B8*(c)	108
Figura 5-4 Curve stress-strain dei composti realizzati B8 e B8* e dei riferimenti in PA6,6.....	110
Figura 5-5 Curve del a) modulo conservativo e del b) fattore di perdita $\tan\delta$ per i composti SRPM realizzati a partire del tessuto B_{tq} e dei riferimenti in PA6,6 in funzione della temperatura.	114
Figura 5-6 Immagine al SEM della superficie di frattura della resina PA6,6 di riferimento	116
Figura 5-7 Immagini al SEM a 200X (a) 500X (b) e 1500X (c) della superficie di frattura del composito PA6.6+30%FV	118
Figura 5-8 Immagini al SEM delle superfici di frattura di tutti i sistemi analizzati a due ingrandimenti: a)100 X b) 200 X del sistema B8*	119
Figura 5-9 Immagini al SEM delle superfici di frattura di tutti i sistemi analizzati a due ingrandimenti: a)100 X b) 200 X del sistema B8	120

Indice delle tabelle

Tabella 2-1 Proprietà meccaniche di alcune fibre polimeriche	27
Tabella 2-2 Combinazioni di materiali processabili per film stacking per l'ottenimento di SRPM mono e multi-componente.....	29
Tabella 3-1 Parametri di processo per tessuti Y_{tq} e R_{tq}	42
Tabella 3-2 Parametri di processo per tessuti B_{tq}	46
Tabella 4-1 Proprietà dei compositi Y(N) e dei materiali di riferimento	70
Tabella 4-2 Parametri calorimetrici dei sistemi Y(N), R(N) e dei materiali di riferimento	74
Tabella 4-3 Valori misurati dei diametri delle fibre nei compositi Y(N) e R(N)	76
Tabella 4-4 Modulo a flessione e resistenza a flessione dei compositi Y(N), R(N) e dei materiali di riferimento.....	79
Tabella 4-5 Parametri ad impatto dei compositi Y(N), R(N) analizzati e dei riferimenti in PA6.....	81
Tabella 4-6 Valori relativi alle analisi dinamico-meccaniche effettuate sui compositi Y(N), R(N) e sui riferimenti in PA6.....	85
Tabella 4-7 Parametri ad impatto al picco delle curve sforzo-deformazione.....	95
Tabella 4-8 Parametri dell'energia di impatto per i campioni analizzati.....	100
Tabella 5-1 Proprietà dei compositi B(N) realizzati e dei riferimenti in PA6,6.....	104
Tabella 5-2 Parametri calorimetrici dei compositi B8, B8* e del materiale di riferimento	106
Tabella 5-3 Valori misurati dei diametri delle fibre nei compositi B8 e B8*	109
Tabella 5-4 Modulo a flessione e resistenza a flessione dei campioni analizzati B8 e B8* e dei riferimenti in PA6,6	111
Tabella 5-5 Parametri ad impatto dei compositi B8 e B8* e dei riferimenti in PA6,6	112
Tabella 5-6 Valori relativi alle analisi dinamico-meccaniche effettuate sui compositi SRPM PA6,6 e sui materiali di riferimento.....	115

Capitolo 1 **Introduzione**

1.1 Sviluppo e design sostenibile

L'espansione industriale dopo la seconda guerra mondiale è avvenuta senza significative preoccupazioni per l'ambiente, causando in questo modo un rapido aumento dell'inquinamento. Recentemente l'opinione pubblica negativa riguardo gli impatti delle attività industriali sull'ambiente ha dato vita ad un dibattito di crescente intensità sulla relazione tra conservazione ambientale e crescita economica. I problemi relativi all'inquinamento che erano di natura locale, sono diventati dapprima regionali e successivamente globali. Nel 1987, un gruppo internazionale di politici, funzionari ed esperti, nominati dalle Nazioni Unite, ha pubblicato un report dove vi è la seguente definizione dello sviluppo sostenibile [1]: “ uno sviluppo che consente di soddisfare i bisogni del presente senza compromettere la capacità delle generazioni future di soddisfare i propri bisogni” . Come conseguenza, considerazioni sulle risorse ambientali sono state via via integrate nella pianificazione industriale e nei processi decisionali del governo e dell'industria per arrivare ad un uso efficiente delle risorse, una riduzione dei rifiuti e una promozione del recupero e del riciclaggio delle risorse impiegate nei processi produttivi. Successivamente è arrivata una nuova era per i produttori di beni, con lo sviluppo di prodotti sostenibili e con il concetto di Eco-design. L'industria automobilistica è una delle principali industrie a dover affrontare la pressione dell'opinione pubblica e della legislazione in materia di ambiente, per la progettazione di ogni componente della vettura totalmente riciclabile. Nell'Unione Europea, una direttiva del 2000, la End-of-Life-Vehicle (ELV) [2] stabilisce che dal 2015 le vetture debbano essere costituite dal 95% di materiali riciclabili, di cui l'85% deve poter essere recuperato attraverso un riutilizzo o un riciclo meccanico, e solo il 10% attraverso un recupero di tipo energetico. La progettazione di prodotti sostenibili impone il rispetto di un certo insieme di regole. In primo luogo, il ciclo di vita del prodotto deve essere considerato attraverso un approccio “dalla culla alla tomba”. Il prodotto deve essere sia durevole che riciclabile e devono essere impiegati il minor numero possibile di materiali differenti per la produzione del bene affinché vengano minimizzati i costi di raccolta e smaltimento del prodotto a fine ciclo vitale.

1.3 Impatto ambientale dei polimeri

L'incidenza negativa dei polimeri sull'ambiente deriva principalmente dall'utilizzo di risorse non rinnovabili (principalmente petrolio) per la loro produzione, dalle sostanze indesiderate rilasciate nell'ambiente durante il loro processo di produzione e dallo smaltimento dei prodotti polimerici a fine ciclo vitale [3, 4]. Tuttavia alcune argomentazioni vengono spesso proposte per giustificarne il forte utilizzo. Si potrebbe dire, a tal proposito, che l'utilizzo di polimeri contribuisce al risparmio energetico globale. Il petrolio di origine fossile è la principale risorsa nella produzione di polimeri, che conservano un potere calorifico simile a quello del petrolio di partenza. Da questo punto di vista, quindi, i polimeri possono essere

considerati una forma di “magazzino di petrolio”. Se ora si considera che l’aumento nel loro utilizzo comporta un risparmio significativo in peso, e che questo, nel caso del settore dei trasporti, si riflette in rilevanti riduzioni nei consumi, allora l’utilizzo di materiali plastici dà luogo ad un risparmio di carburante durante la vita del veicolo maggiore rispetto a quello richiesto per la loro produzione, comportando un impatto positivo sull’ambiente.

1.2.1 Il riciclaggio dei polimeri

Un prodotto polimerico sostenibile deve poter essere riciclato. Il riciclaggio dei polimeri è classificato in quattro categorie distinte, in funzione del livello di conservazione della struttura chimica del polimero. Il riciclo primario e secondario consentono il mantenimento dell’integrità della catena polimerica nel prodotto riciclato. Il primo si riferisce al riutilizzo di scarti polimerici dei processi produttivi, il secondo è basato sul rifiuto polimerico post-consumatore. La terza tipologia di riciclaggio consiste nella riduzione del polimero in composti a più basso peso molecolare attraverso processi chimici. Infine la quarta metodologia [5] consiste nel recupero energetico ottenuto attraverso la completa combustione del materiale. Un esempio di recupero energetico è l’utilizzo di rifiuti plastici negli altiforni durante la produzione dell’acciaio, con un alto livello di efficienza [6]. Tuttavia, nei processi relativi alle ultime due categorie, non solo la struttura chimica del polimero viene distrutta, ma vi sono anche emissioni di sostanze volatili e/o tossiche. Le prestazioni ambientali di un prodotto polimerico a fine ciclo di vita sono massimizzate se vengono scelte le prime due tipologie di riciclaggio, ma ci sono alcuni limiti alla loro applicazione. In primo luogo le procedure di riciclo primario e secondario sono applicabili esclusivamente a polimeri termoplastici, poiché i termoindurenti, data la loro struttura reticolare, possono essere solo frantumati e riutilizzati come rinforzo di altre matrici. Inoltre risulta necessaria la separazione dei diversi materiali polimerici termoplastici, perché il mescolamento di polimeri immiscibili ha generalmente un effetto dannoso sulle proprietà meccaniche e di processo dei prodotti riciclati. Tuttavia rendere la trasformazione di prodotti polimerici a fine ciclo vitale un’attività economicamente sostenibile è considerato il maggior ostacolo alla massimizzazione del riciclo di materie plastiche, principalmente a causa dei bassi prezzi dei polimeri vergine e degli alti investimenti e costi necessari nel processo di riciclaggio degli stessi. Da questo punto di vista risulta avere significativa importanza la presenza di incentivi legislativi. Ad esempio si è potuto recuperare il polipropilene dai rivestimenti delle batterie solo quando sono entrate in vigore leggi per vietare lo smaltimento di batterie al piombo nelle discariche e negli inceneritori. In questo contesto, lo sviluppo di infrastrutture per la raccolta e il recupero delle batterie al piombo, ha reso più economico il riciclaggio del polipropilene [7]. In breve, un sistema di riciclaggio di materiali polimerici di successo si basa su prodotti fabbricati a partire da polimeri termoplastici, su una vasta infrastruttura di raccolta e smistamento dall’utente finale all’impianto di riciclaggio ed infine su incentivi legislativi per rendere i costi più attrattivi.

1.3 Polimeri fibro-rinforzati (FRP)

Affinché un prodotto rispetti l'ambiente, deve essere ottenuto a partire dal numero minimo di materiali diversi, e nella migliore delle ipotesi, da un unico materiale. I materiali polimerici quindi, dovrebbero essere estremamente versatili e al contempo in grado di soddisfare esigenze derivanti da specifiche applicazioni. Tuttavia, per competere con i metalli in applicazioni ingegneristiche e ad alte prestazioni, i polimeri devono essere rinforzati con elementi “estranei” come nanocariche, microcariche o fibre. Le alte proprietà specifiche dei polimeri fibrorinforzati hanno un impatto positivo sull'ambiente in quanto garantiscono riduzioni in peso e spesso offrono maggiore durabilità dei prodotti. Tuttavia, vista la difficoltà tecnologica di separazione tra matrici e rinforzi, la produzione di scarti di processo e i prodotti a fine ciclo vitale rappresentano la principale sfida da affrontare. Questo è dovuto al fatto che la matrice e i rinforzi non possono essere separati, di conseguenza l'area di applicazione di questi materiali riciclati è limitata a prodotti che tollerino l'alto contenuto di fibre.

1.4 Le poliammidi

Le poliammidi (PA) sono resine termoplastiche caratterizzate dalla presenza del gruppo ammidico CONH, da cui dipendono molte delle loro proprietà. Le poliammidi possono essere sintetizzate tramite polimerizzazione per condensazione di un acido dicarbossilico e diammina oppure tramite polimerizzazione per apertura d'anello di un lattame.

Alle poliammidi appartengono due tipologie di materiali: il nylon (poliammidi alifatiche e semi aromatiche) e le aramidi (poliammidi aromatiche). L'utilizzo commerciale delle poliammidi si concentra in due prodotti principali: la poliammide 6 e la poliammide 6-6. I numeri nel nome si riferiscono al numero degli atomi di carbonio presenti nel monomero. La principale differenza strutturale tra le diverse tipologie di poliammidi è la lunghezza del segmento di catena alifatico che separa i gruppi ammidici adiacenti. La struttura molecolare della poliammide 6 e di quella 6-6 è mostrata in *figura 1.1*.

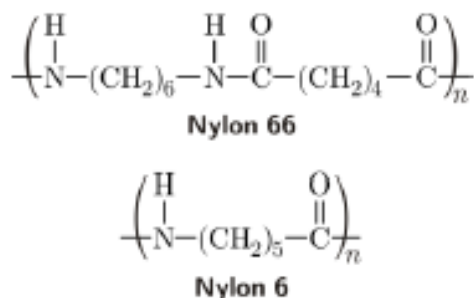


Figura 1-1 Formula di struttura di due poliammidi: il nylon 66 (in alto) ed il nylon 6 (in basso).

Le poliammidi hanno una struttura semicristallina: solidificando dallo stato fuso formano cristalli che crescono da nuclei individuali e si irradiano fino a formare sferuliti come mostrato in *figura 1.2*. Questi sferuliti esibiscono un diametro caratteristico che può variare da 1 a 500 μm , in funzione della natura chimica del polimero, della concentrazione dei siti di nucleazione e dai parametri di processo.

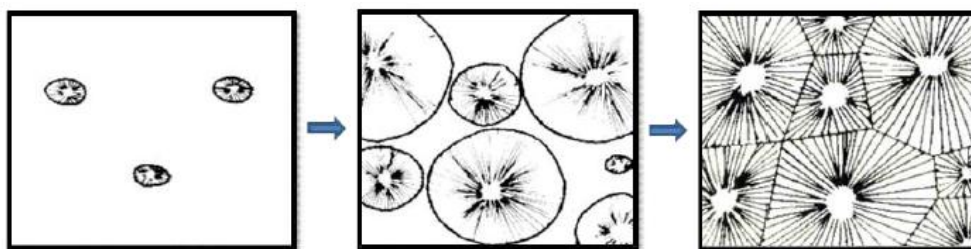


Figura 1-2 Crescita degli sferuliti durante il processo di solidificazione di un fuso polimerico

All'interno degli sferuliti, si sviluppa un sistema bifasico costituito da regioni cristalline e regioni amorse (*figura 1.3*). La zona cristallina è caratterizzata da cristalli lamellari circondata dalla frazione amorfa.

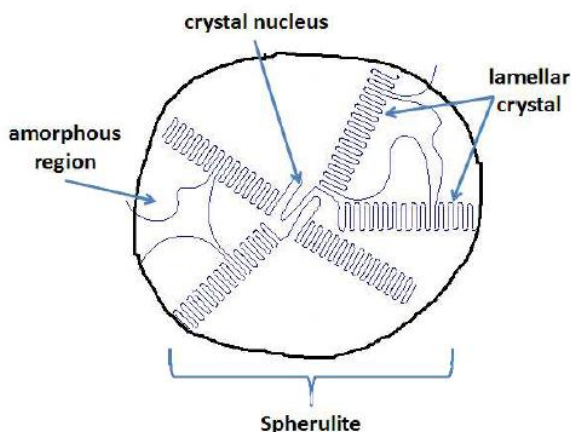


Figura 1-3 Struttura dei polimeri semicristallini

Nelle poliammidi (PA) i numerosi legami a idrogeno intra- e inter-molecolari danno origine a grandi forze di coesione che, unitamente alla regolarità delle catene, portano a notevoli percentuali di cristallinità del polimero. Queste caratteristiche strutturali conferiscono alle resine ottime prestazioni meccaniche e di rinforzo quali: elevato modulo elastico, malleabilità, durezza e resistenza all'abrasione. I gruppi ammidici, oltre a rendere le poliammidi piuttosto igroscopiche (le molecole d'acqua assorbite agiscono da plastificante, aumentandone la tenacità), migliorano notevolmente anche la resistenza all'urto del materiale. Le PA, inoltre, non sono solubili in quasi tutti i solventi, negli oli, nei grassi, nelle soluzioni saline, alcaline e acide se di moderata concentrazione. Inoltre si prestano bene ad essere trasformate con convenzionali tecnologie di processo come lo stampaggio per iniezione, il soffiaggio, e soprattutto la filatura.

La poliammide 6 è la tipologia più economica e di facile lavorabilità. All'interno delle macromolecole di PA6 è possibile distinguere due fasi cristalline, α e γ , la cui rappresentazione schematica è riportata in *figura 1.4*.

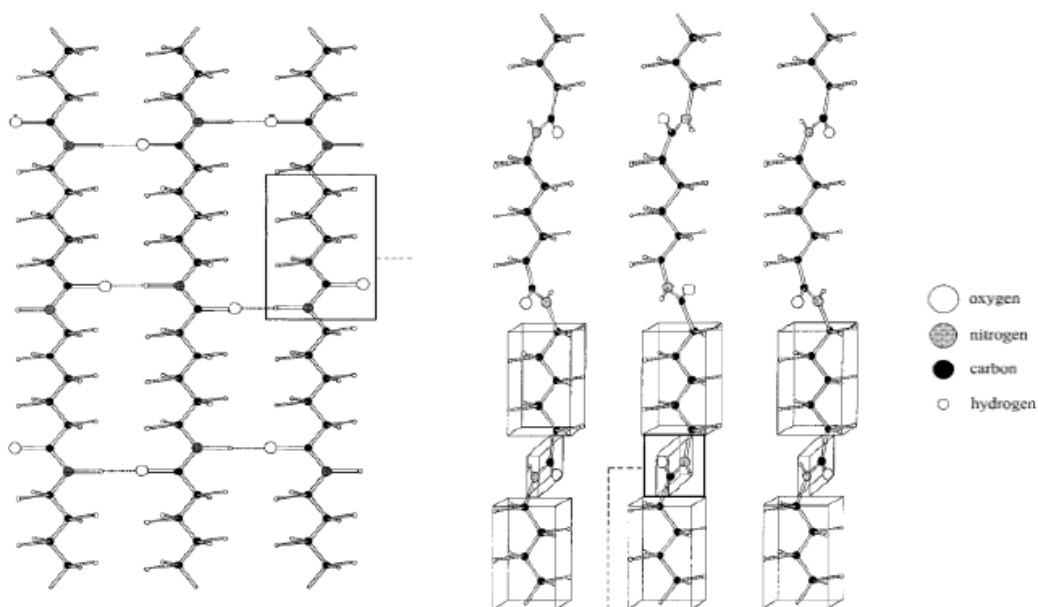


Figura 1-4 Rappresentazione schematica delle fasi α (a sinistra) e γ (a destra) della PA6

Nella fase α i legami a idrogeno sono formati tra catene di polimero antiparallele, mentre in quella γ sono formati tra catene parallele. In quest'ultima fase, tuttavia, affinché si formino quanti più legami a idrogeno possibili, il gruppo ammidico subisce una torsione così da non trovarsi parallelo al piano formato dai gruppi CH_2 . Come conseguenza di ciò, la fase cristallina α è termodinamicamente più stabile rispetto a quella γ .

La poliammide 6,6 ha un punto di fusione più alto rispetto alla poliammide 6 (intorno ai 260°C rispetto ai 220°C del PA6). Inoltre rispetto al PA6 presenta migliori caratteristiche meccaniche, migliore creep, rigidità, resistenza al calore e all'usura ma una minore resistenza all'urto.

Le macromolecole di nylon 6,6 sono solitamente arrangiate in due differenti forme cristalline, denominate α e β , corrispondenti ad altrettanti impacchettamenti delle macromolecole. La fase α è costituita da foglietti planari (sheets) di catene transplanari legate tra loro da legami ad idrogeno; ciascun foglietto risulta spostato rispetto a quello precedente di una quantità fissa nella direzione dell'asse di catena (figura 1.5)

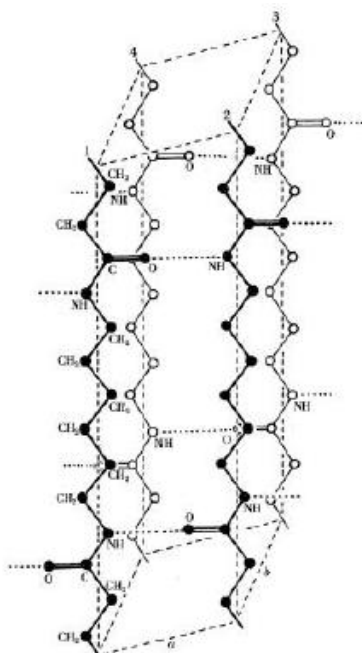


Figura 1-5 Struttura cristallina della fase α del nylon 6,6

La fase β non è distinguibile e probabilmente replica una forma α leggermente modificata. Dal momento che le molecole di PA 6,6 risultano centro-simmetriche le catene non hanno direzionalità, e catene parallele e antiparallele sono equivalenti. Questo spiega l'assenza di una forma cristallina γ nella poliammide 6,6.

I valori di durezza, resistenza alla trazione, compressione, torsione, abrasione ed urto delle poliammidi raggiungono livelli che non si trovano contemporaneamente in altre materie plastiche. La classe chimica di appartenenza, le diverse tecniche di fabbricazione, il contenuto di monomeri (specie nel caso della poliammide 6) fanno sì che le caratteristiche possano variare entro limiti abbastanza ampi. Inoltre va sempre tenuta presente la grande influenza esercitata dal tenore di umidità, e per questo motivo si usa riportare per la maggior parte delle determinazioni i valori che si riferiscono al materiale allo stato secco, e quelli relativi allo stesso materiale con contenuto in umidità all'equilibrio con l'atmosfera pari al 50÷60% di UR.

1.5 Le poliammidi rinforzate con fibra di vetro

Negli ultimi anni, vi è stata una forte crescita nell'utilizzo di sistemi compositi termoplastici con fibre di vetro in applicazioni semi-strutturali. Questi sistemi a

matrice termoplastica riescono a combinare facilità di processo a proprietà vantaggiose. Inoltre la riciclabilità intrinseca è stata rapidamente riconosciuta come una delle forze spingenti del loro utilizzo in diverse applicazioni.

Rinforzare i polimeri significa migliorarne le proprietà meccaniche e permettere il loro utilizzo in sostituzione dei metalli con conseguente opportunità di riduzione dei pesi. Nel caso delle poliammidi, oltre alle fibre di vetro e di carbonio, ampiamente utilizzate come rinforzo, vengono anche considerate nano e micro cariche di natura minerale. Le poliammidi rinforzate con fibra di vetro sono eccellenti compositi sia in termini di prestazioni meccaniche sia come resistenza alle alte temperature. Quindi in commercio sono disponibili formulazioni di poliammide rinforzata con diverse percentuali di fibre di vetro con, a loro volta, specifici rapporti di forma. I fattori di maggiore rilevanza per il controllo dell'effetto di rinforzo nella poliammide sono: il fattore di forma delle particelle incluse, la resistenza, la rigidità, l'orientazione e la concentrazione delle stesse. L'accoppiamento tra la matrice polimerica e il rinforzo influenza l'interfaccia e gioca un ruolo importante nel trasferimento del carico da una fase all'altra. Quindi le proprietà finali del polimero rinforzato sono strettamente dipendenti dalla coesione tra le fibre/cariche e la matrice polimerica. Numerosi trattamenti della superficie delle fibre/cariche sono riportati in letteratura per sistemi a base poliammidica [8].

L'utilizzo di fibre e/o di filler per rinforzare la poliammide comporta un incremento globale delle proprietà meccaniche come rigidità, resistenza al creep, resistenza a trazione, impatto e fatica [8]. Le fibre spesso apportano miglioramenti maggiori rispetto alle cariche in termini di proprietà meccaniche. Di contro quest'ultime agiscono con maggior efficacia su proprietà come ad esempio la stabilità dimensionale e la resistenza al graffio. Da diversi anni vengono utilizzati nell'industria automobilistica termoplastici rinforzati con fibre di vetro e, recentemente vi è stata una crescita nell'utilizzo di sistemi a base poliammidica in applicazioni sotto-cofano [9]. Più in generale, ad oggi, si assiste ad un incremento nell'utilizzo di compositi termoplastici a fibre lunghe in molte applicazioni ingegneristiche e semi-strutturali.

In questo contesto, è interessante notare come la velocità di crescita per sistemi simili a base polipropilenica abbia superato quella relativa a tutte le altre matrici polimeriche durante l'ultimo decennio. Questo fenomeno, verificatosi malgrado molti dei primi sviluppi di termoplastici rinforzati con fibre lunghe fossero a base di poliammide [10-13], è da attribuire all'ottimale bilancio tra profittabilità, processabilità e prestazioni di questi materiali. Raggiungere il corretto bilancio tra le "3 P" è un fattore critico per il successo di ogni prodotto nel rispettivo mercato. Nonostante questo vi sono state innumerevoli discussioni sulla possibilità di utilizzare resine polimeriche più performanti del polipropilene. A tal proposito la poliammide rinforzata con fibre di vetro è un eccellente candidato nonostante le sue prestazioni meccaniche subiscano un decremento con l'assorbimento di acqua e altri liquidi polari [14-16].

1.6 Le poliammidi rinforzate con fibra naturali

L'attuale tendenza verso l'utilizzo di sistemi compositi rivolti all'ambiente, si focalizza sull'uso di fibre naturali come lino, canapa e sisal. Nonostante queste fibre offrano alcuni benefici ambientali rispetto alle fibre di vetro, le stesse non presentano alcun tipo di vantaggio rispetto a problematiche di riciclo primario e la secondario. Infatti oltre alla degradazione meccanica, la bassa stabilità termica di queste fibre lignocellulosiche può favorire serie degradazioni termiche aggiuntive nelle fasi di riciclo e riprocesso. Chiaramente l'aggiunta di fibre naturali, così come ricorrere all'uso di qualsiasi rinforzo esterno, come talco, mica o fibre di vetro, è in conflitto con l'idea alla base dei prodotti riciclabili e mono-materiale.

1.7 Le poliammidi self-reinforced

Seguendo il concetto di eco-design, un ovvio candidato a fungere da rinforzo per la poliammide sono le fibre di poliammide stessa. Tenendo conto che le proprietà meccaniche dei polimeri sono altamente anisotrope a livello molecolare perché i legami covalenti lungo le catene principali sono più forti dei legami intermolecolari (legami ad idrogeno o forze di Van der Waals), le prestazioni meccaniche dei polimeri termoplastici possono essere incrementate estendendo e orientando le catene polimeriche. Questo ragionamento vale anche per un polimero come la poliammide caratterizzato da intense forze coesive intermolecolari. Quindi è possibile rinforzare la forma isotropa di un dato polimero termoplastico introducendo al suo interno fibre altamente orientate dello stesso polimero. Questo concetto di polimeri "auto-rinforzati" permette un incremento delle prestazioni di un materiale senza compromettere le successive fasi di riciclo.

Capitolo 2 **Self reinforced polymeric material**

2.1 Introduzione

I materiali polimerici devono essere rinforzati per poter essere in grado di soddisfare i requisiti di resistenza e rigidità di molte applicazioni nei settori aerospaziale, automobilistico, micro elettronico, delle infrastrutture e costruzioni, medico e delle industrie chimiche [17,18]. In questo contesto l'uso di fibre di vetro e fibre di carbonio, ha ricevuto molta attenzione sia accademica che commerciale. Nonostante le eccellenti proprietà meccaniche, ottenute in questo modo, la valutazione sul ciclo di vita dei compositi rinforzati tradizionali non mostra risultati favorevoli a causa della loro limitata riciclabilità [19] e delle elevate energie richieste per i loro processi riciclaggio [20,21].

A questo si aggiunge il forte desiderio di preservare l'ambiente e i limiti di spazio all'interno delle discariche dovuti alla grande quantità di rifiuti scaricati, che hanno alimentato un crescente interesse per il riciclo dei materiali [22]. L'obiettivo dell'attuale legislazione in materia ambientale, e del regolamento sulla gestione dei rifiuti, è quello di incoraggiare i produttori di materiali e prodotti finiti a considerare l'impatto ambientale in tutte le fasi del ciclo di vita del proprio prodotto [23]. Un'ulteriore preoccupazione è rappresentata dal riscaldamento globale causato anche dalle emissioni degli inceneritori. Questi impatti negativi possono essere ridotti riciclando materiali che altrimenti sarebbero destinati alle discariche [24-27] o agli inceneritori. Tutto questo ha stimolato un crescente interesse verso lo sviluppo di nuovi materiali ecosostenibili e, tra questi, degni di nota sono i sistemi auto-rinforzati (Self reinforced polymeric materials – SRPMs). Ad oggi un numero considerevole di attività di ricerca, accompagnate da un forte interesse commerciale sono rivolti ai all-polymeric materials, specialmente alle versioni self-reinforced.

2.2 Il concetto di materiale polimerico auto-rinforzato

I self reinforced polymeric materials (SRPMs) sono caratterizzati dal fatto che lo stesso polimero funge da rinforzo e da matrice. Questi materiali, anche identificati come Single Polymer Composites (SPCs), o Self Reinforced Polymer Composites (SRPCs) o Homocomposites o Single-Phase Composites, possono competere con i compositi tradizionali in diverse applicazioni e in diversi settori, sia per la loro riciclabilità che per il loro vantaggioso rapporto prestazioni/costo.

Un'ulteriore forza spingente nello sviluppo dei SRPMs è la possibilità di realizzare componenti e strutture molto leggere grazie alla loro densità inferiore a quella dei tradizionali polimeri rinforzati con cariche tipo vetro (densità $2.5-2.9 \text{ g cm}^{-3}$), carbonio (densità $1.7-1.9 \text{ g cm}^{-3}$) e/o cariche come talco (densità $2.7-2.8 \text{ g cm}^{-3}$), gesso (densità $1.1-2.5 \text{ g cm}^{-3}$) e silice (densità $2.1-2.6 \text{ g cm}^{-3}$).

Il concetto alla base dei SRPMs è la creazione di un allineamento mono-bi o tridimensionale all'interno della matrice, che funga da rinforzo. L'azione di rinforzo richiede che la struttura generata possieda una rigidità e una resistenza maggiore rispetto alla matrice e che sia ben legata alla matrice stessa in modo da garantire un efficiente trasferimento degli sforzi fra le fasi.

2.3 Classificazione e metodo di fabbricazione

La struttura di rinforzo può essere creata con uno (in situ) o più stadi (ex situ) di processo. Da un punto di vista storico lo sviluppo dei SRPMs è iniziato con la produzione in situ di un polimero con rinforzo monodimensionale. Questo è stato fatto attraverso un processo di estrusione in fase solida. Il risultato è la formazione di strutture supermolecolari allineate che agiscono da rinforzo, grazie all'utilizzo indiretto della resistenza dei legami covalenti all'interno delle macromolecole. Se confrontata con la matrice, la struttura di rinforzo al suo interno, ha una differente struttura cristallina e/o strutture supermolecolari, oppure è costituita da una preforma (come ad esempio fibre, nastri o altre architetture tessili) con una cristallinità maggiore. Il termine “strutture supermolecolari” suggerisce che questa tipologia di materiali può essere creata quasi esclusivamente a partire da sistemi basati su polimeri semicristallini. Tuttavia in un senso più ampio di interpretazione della parola “self reinforced”, cioè estendendola non più solo al singolo polimero ma ad una data famiglia polimerica, possono essere creati anche sistemi SRPMs a matrice amorfa. Ad esempio copoliesteri amorfi possono essere rinforzati con fibre di polietilen-tereftalato (PET) mantenendo in questo modo la riprocessabilità per fusione. È opportuno sottolineare che le reazioni di transesterificazione nel fuso (che possono essere innescate da additivi addizionali) garantiscono l'adesione tra la fase di rinforzo in PET e la matrice amorfa.

Riassumendo, se la creazione di un SRPM avviene utilizzando un unico polimero si parlerà di SRPM mono-componente, mentre se vengono utilizzati due polimeri appartenenti alla stessa famiglia, si parlerà di SRPM di multi-componente. Qualora la struttura di rinforzo venga generata contestualmente alla fabbricazione dell' SRPM si avrà un processo in situ, viceversa l'utilizzo di preforme nel processo di fabbricazione di materiali SRPMs porterà a metodologie di creazione ex situ.

2.3.1 Produzione in situ

2.3.1.1 SRPMs mono-componente

Una struttura di rinforzo in un SRPM mono-componente può essere prodotta attraverso un processo di estrusione, purché l'estrusore sia equipaggiato con un die a sezione convergente (*figura 2.1*). La sezione convergente (con un angolo di 45° o più) è in grado di generare un'orientazione molecolare attraverso un flusso estensionale, che viene “congelata” nella successiva sezione del die (zona di calibrazione).

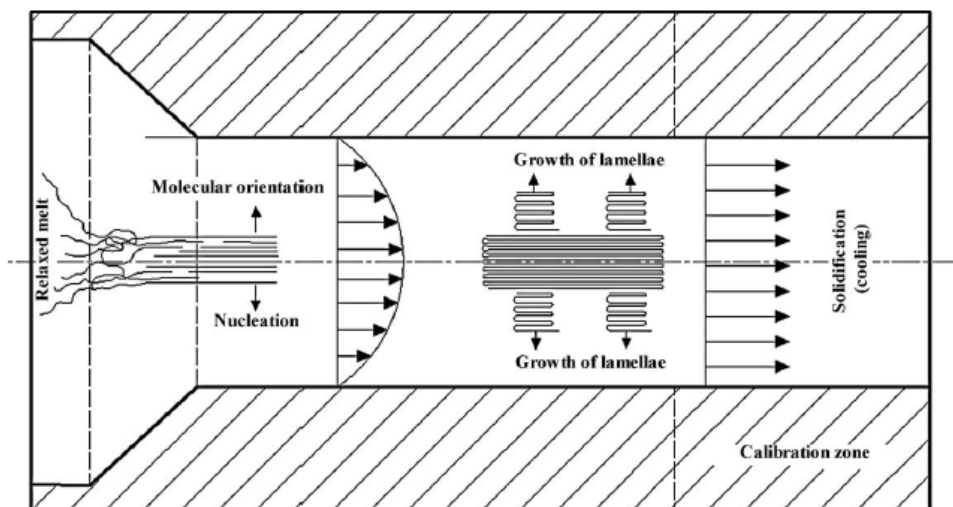


Figura 2-1 Schema della formazione di strutture monodimensionali nel die a sezione convergente durante il processo di estrusione

Pornnimit e Ehrestein [28] hanno utilizzato questa tecnica per produrre un HDPE self-reinforced. È stato mostrato che le molecole orientate agiscono come una fila di nuclei innescando la formazione di strutture supermolecolari cilindriche che si sviluppano in direzione ortogonale rispetto all'asse di orientazione delle prime (figura 2.1). Per quanto riguarda il controllo della formazione della struttura di rinforzo, da questo punto di vista, assume particolare rilevanza il programma di temperatura all'interno del die. Al momento del raffreddamento, nella zona di uscita possono essere raggiunte pressioni molto elevate che concorrono alla formazione delle lamelle cilindriche in direzione ortogonale alle molecole orientate. La bacchetta risultante di HDPE self reinforced esibisce una rigidità e una resistenza significativamente maggiori rispetto al polimero isotropo. Nonostante queste strutture molecolari cilindriche sono conosciute dagli anni 60', il meccanismo della loro formazione è ancora sconosciuto. Kornfield et al [29], in un lavoro successivo, hanno proposto la teoria che le lunghe catene polimeriche non siano le principali responsabili della formazione di queste strutture come si pensava in precedenza. Tuttavia la presenza di lunghe macromolecole orientate favorisce fortemente la propagazione di tali strutture. I prerequisiti base del processo di estrusione per l'ottenimento di una struttura di rinforzo monodimensionale in un SRPM sono stati identificati nel [30] : orientazione molecolare nel fuso per flusso estensionale forzato; processo vicino alla temperatura di cristallizzazione del polimero; bloccaggio della struttura risultante nella sezione finale del die incrementando la pressione.

Strutture self reinforced possono anche essere generate attraverso un processo di stampaggio a iniezione. Le relative tecnologie si differenziano l'una dall'altra in base alle modalità di creazione della struttura orientata: all'interno o all'esterno dello stampo. Prox e Ehrenstein [31] hanno prodotto materiali self reinforced utilizzando la tecnica dello stampaggio a iniezione con die a sezione convergente. Hanno iniettato il fuso polimerico a bassa temperatura subito dopo il passaggio dello stesso attraverso il die a sezione convergente. Da notare tuttavia che questo processo richiede un'attenta costruzione dello stampo e un preciso controllo dei parametri di processo affinché si evitino fenomeni di rilassamento che ridurrebbero l'orientazione delle macromolecole. Queste tecniche di stampaggio a iniezione per la creazione di SRPM nello stampo sono diventate molto più popolari della variante precedente e sono conosciute come "shear-controlled orientation injection molding" (SCORIM) [32,33] oppure "oscillating packing injection molding" (OPIM). La caratteristica in comune di queste tecniche è che l'orientazione molecolare è creata nello stampo tramite sforzi di taglio/ oscillazioni del fuso in fase di solidificazione attraverso un'appropriata disposizione e messa a punto di un sistema di pistoni. I pistoni iniziano a lavorare una volta che la cavità è riempita. La costruzione degli stampi è molto variabile, nonostante nello SCORIM esistano tre modalità operative standard, mostrate in *figura 2.2*.

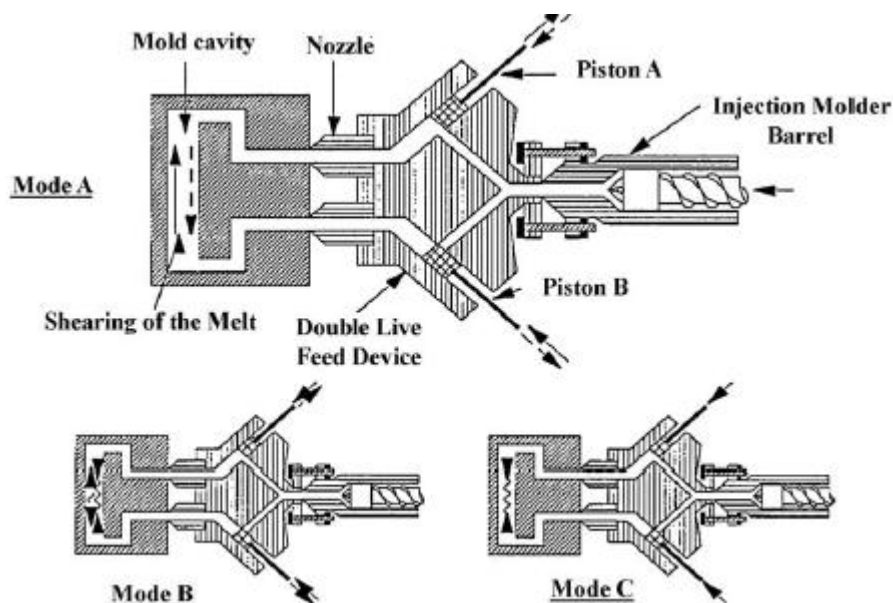


Figura 2-2 Schema del funzionamento della procedura SCORIM nelle tre modalità base- A: i pistoni hanno 180° di sfasamento- B: i pistoni sono in fase- C: i pistoni lavorano a pressione costante

2.3.1.2 SRPMs multi-componente

I materiali SRPM possono essere prodotti anche da una combinazione di due polimeri appartenenti alla stessa famiglia. Il principale obiettivo durante la loro preparazione è l'ottenimento di una buona adesione tra le fasi: il rinforzo e la matrice. Le tecniche utilizzate per la produzione in situ di questo tipo di materiali sono le stesse dei quelle illustrate nel caso di SRPM mono-componente, con la differenza che il materiale di partenza è una miscela di due polimeri appartenenti alla stessa famiglia ma con proprietà specifiche relativamente differenti. Zhang et al [34,35] hanno prodotto ed analizzato sistemi self-reinforced a base di blend LDPE/HDPE con il metodo OPIM, e HDPE/UHMWPE con quello SCORIM, dimostrando la formazione di strutture supermolecolari in grado di fungere da rinforzo nel sistema.

2.3.2 Produzione ex situ

2.3.2.1 Le fibre polimeriche

Uno dei componenti essenziali per i materiali SRPM sono le fibre polimeriche ad alte prestazioni. Lo sviluppo delle fibre polimeriche ad alta rigidità e resistenza è necessario per ottenere SRPM con proprietà meccaniche superiori. Queste fibre garantiscono specifici vantaggi come riciclabilità, facilità di processo, basso costo, bassa densità e buona adesione interfacciale senza necessitare di alcun trattamento superficiale [36]. Gli incrementi nelle proprietà meccaniche delle fibre possono essere raggiunti attraverso un'orientazione durante la filatura e lo stiramento [37]. Tuttavia la principale difficoltà nel combinare fibre e matrice di polimeri simili per la creazione di un SRPM è quella di mantenere le proprietà delle molecole polimeriche orientate nel composito finale, dato che il rilassamento molecolare di fibre altamente orientate avviene velocemente durante il riscaldamento [37]. La *tabella 2.1* mostra le proprietà meccaniche di alcune fibre polimeriche confrontate con quelle di vetro e carbonio, ampiamente utilizzate come rinforzi in materiali compositi tradizionali.

Fibers	Density (g/cm ³)	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (GPa)	Elongation at break (%)	Strain to failure (%)	Elastic modulus (GPa)	Specific strength (GPa/g/cm ³)	Specific modulus (GPa/g/cm ³)
UHMWPE	0.96	2800	172	4	–	100	–	–
PE	0.96	1000–1500	40–70	4–18	–	–	1–1.5	42–73
PP	0.9	650	5–20	–	–	–	1.7	6–22
All-PP tapes	0.732	450	15	–	7	–	–	–
Vectran M	1.396	–	83.7	–	–	–	–	–
Vectran HS	1.403	–	88.8	–	–	–	–	–
Glass	2.54	3000	75	2.5	–	–	1.2	30
Carbon	1.80	3600	250	1.5	–	–	2.0	139

Tabella 2-1 Proprietà meccaniche di alcune fibre polimeriche

Come si può notare la densità delle fibre polimeriche è molto minore di quella delle fibre di vetro e carbonio. Le alte prestazioni meccaniche delle fibre polimeriche, indotte durante lo stiro, sono un grande vantaggio in applicazioni dove è richiesto un elevato rapporto resistenza/ peso. E' possibile individuare tre principali processi per l'ottenimento di fibre polimeriche orientate e altamente performanti sono la filatura da fuso, l'estrusione allo stato solido e la filatura da gel.

2.3.2.1.1 La filatura da fuso

Il processo è condotto a temperature superiori a quella di fusione del materiale, T_m , considerato che a queste temperature, le molecole hanno un elevata mobilità e quindi una bassa resistenza alla deformazione. Tuttavia, le condizioni di processo vanno opportunamente scelte per evitare il sopravvento di fenomeni di rilassamento che vanificherebbero l'orientamento ottenuto sotto stiro.

Con lo stampaggio ad iniezione di fusi altamente viscosi a temperature appena al di sopra di quella di fusione può essere ottenuto un buon grado di orientazione, ma questo diminuisce con l'aumentare della temperatura di fusione. Per sistemi in PP sono stati ottenuti moduli a trazione e resistenze a trazione rispettivamente di 3.7 GPa e 90 MPa. Questi valori sono decisamente maggiori di quelli relativi alla forma isotropa dello stesso PP (1.2 GPa e 32 MPa). La filatura da fuso è la più comune metodologia di processo impiegata per aumentare il grado di orientazione delle macromolecole ed ottenere prodotti con migliorate prestazioni meccaniche. Il grado di orientazione ottenuto con questo processo e, mantenuto dopo lo stiramento del fuso, può essere usato come riferimento di successivi processi di orientazione allo stato solido.

2.3.2.1.2 Il processo di stiro a freddo

La deformazione allo stato solido di polimeri semicristallini, è possibile ben al di sotto della temperatura di fusione, ma sopra la temperatura di transizione vetrosa del

polimero stesso. Al di sotto della T_g , infatti, la mancanza di mobilità molecolare comporta una bassa deformazione a rottura che di conseguenza rende impossibile l'ottenimento di grandi deformazioni. Per stiramenti a $T > T_g$, grazie alla presenza dei deboli legami intermolecolari tra molecole adiacenti e alla sufficiente mobilità molecolare risulta favorita l'orientazione delle macromolecole con processi di rilassamento non immediati vista la temperatura di processo relativamente bassa. Considerato che tale stiramento necessita di alcuni movimenti molecolari si usa definire una finestra di temperature al di sopra della quale si verifica il rilassamento molecolare mentre, al di sotto della stessa, l'insufficienza dei movimenti molecolari impedisce lo stiramento e causa la rottura delle fibre. Ulteriore parametro che influenza l'abilità di un polimero ad essere stirato tramite un processo di deformazione a freddo, è il grado di cristallinità in quanto le regioni cristalline agiscono da ostacoli ai movimenti delle molecole.

2.3.2.1.2 Filatura da soluzione (gel)

Per effettuare lo stiramento di polimeri ad alto peso molecolare come ad esempio il polietilene ad altissimo peso molecolare (UHMW-PE), il numero degli entanglement deve essere ridotto in una prima fase del processo. Un esempio è la tecnica di riduzione degli entanglement attraverso la dissoluzione del UHMW-PE in un solvente per formare un gel di PE, utilizzata da Smith e Lamestra. Dopo la dissoluzione nel solvente gli entanglement tra le molecole di polietilene vengono meccanicamente sciolti attraverso una mescolazione meccanica. La presenza del solvente permette un disentanglement grazie ad un attività di lubrificazione, nonostante il movimento molecolare venga aiutato da un leggero riscaldamento. Il gel (tipicamente al 99% in peso di solvente) è forte abbastanza da poter essere filato. Successivamente le fibre vengono convogliate verso un bagno di estrazione solvente e raffreddamento rapido. Data la polidispersione del UHMW-PE, le catene polimeriche ad alto peso molecolare sono più velocemente estendibili e si allungano nella direzione dello stiro. Nel bagno di estrazione del solvente, quest'ultimo viene rimosso dalle fibre e riciclato. Le fibre così ottenute sono successivamente stirate in un forno per incrementare ulteriormente le proprietà meccaniche prima del loro avvolgimento in una bobina. Lo stiramento di polietilene ad altissimo peso molecolare così ottenuto è maggiore di quello ottenuto partendo dal fuso.

2.3.2.2 Il Film stacking

Il film stacking è una delle prime tecniche che è stata utilizzata per l'impregnazione di compositi a matrice termoplastica e può essere utilizzata per qualunque termoplastico a patto che questo possa essere filmato. Gli strati di film polimerici sono alternati alle fibre di rinforzo e l'impregnazione si ottiene con l'applicazione di calore e pressione. In queste condizioni il materiale che funge da matrice, con una

temperatura di fusione più bassa rispetto a quella del rinforzo, fonde e penetra all'interno della superficie di rinforzo. La procedura del film stacking è mostrata in figura 2.3.

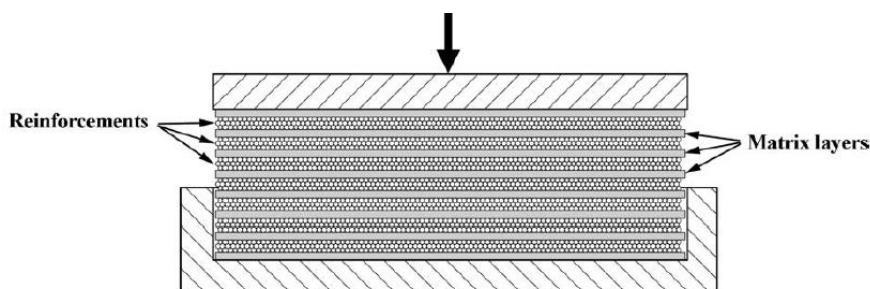


Figura 2-3 Schema del processo di film stacking

Nel caso dei materiali SRPM, tuttavia, va sempre tenuto in considerazione che sia la matrice che il rinforzo devono essere costituiti dallo stesso polimero o da polimeri appartenenti alla stessa famiglia. La differenza fra le temperature di fusione di matrice e rinforzo può essere ottenuta considerando polimeri con diverse caratteristiche strutturali e/o molecolari oppure polimeri caratterizzati da polimorfismi e, quindi, con differenti temperature di fusione a seconda della forma cristallina che domina la struttura dello polimero stesso (in questo caso otteniamo SRPMs mono-componente). E' molto importante avere a disposizione una differenza abbastanza ampia tra le temperature di fusione dei due costituenti del composito. Questo perché la matrice deve fondere senza degradare e impregnare adeguatamente la struttura di rinforzo. Sistemi termoplastici, che possono essere utilizzati per la produzione di SRPMs mono e multi- componente, sono riassunti in tabella 2.2.

Composite	Matrix	Reinforcement	Processing temperature range (ΔT)
• PE	LDPE	UHMWPE fiber	20–40 °C
	HDPE	UHMWPE fiber	20–40 °C
• PP	β -PP'	highly oriented iPP fiber	20 °C
	random PP copolymer	highly oriented iPP fiber	25 °C
	iPP'	highly oriented iPP fiber	8–10 °C
• Polyester	PETG	PET fiber	40–60 °C
	PETG	PEN fiber	15–20 °C
	CBT ^x	PBT	60–80 °C
• LCP	LCP	LCP (Vectran® M)	25 °C

Tabella 2-2 Combinazioni di materiali processabili per film stacking per l'ottenimento di SRPM mono e multi-componente

2.3.2.3 SRPMs mono-componente e l'hot compaction

Nel processo di *hot compaction*, che è un metodo per la produzione di SRPMs mono-componente, fibre polimeriche orientate sono compattate a formare un laminato sotto particolari condizioni di temperatura e pressione. Questo accade grazie alla parziale fusione delle fibre tale per cui la superficie esterna delle stesse, fondendo, diventi la matrice del composito dopo il raffreddamento e, le fibre residue, agiscono da rinforzo. Il risultato è un materiale self-reinforced completamente riciclabile [38-42].

Le ricerche relative a questo processo sono iniziate con l'utilizzo di fibre e nastri di polietilene altamente orientati. Quando queste preforme venivano messe sotto pressione e la temperatura veniva alzata, la loro superficie e il core mostravano differenti comportamenti a fusione. Questa scoperta è stata sfruttata per fondere selettivamente la superficie esterna delle fibre, che dopo la cristallizzazione diventava la matrice del composito. La parte residua delle fibre e dei nastri (cioè la loro sezione interna) agiva da rinforzo nel risultante SRPC (*figura 2.4*).

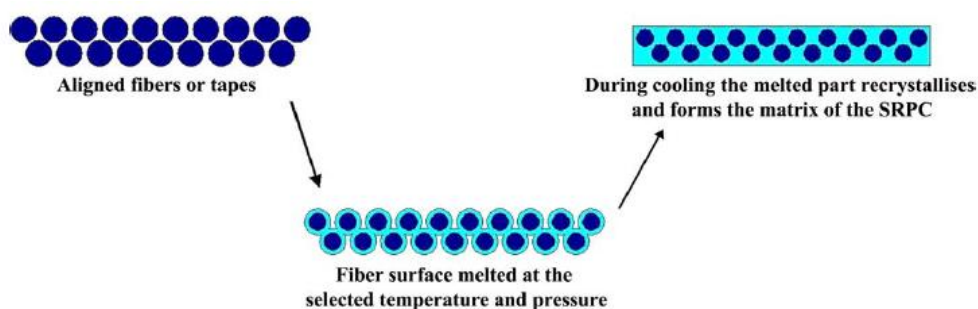


Figura 2-4 Schema del processo di *hot compaction*

Tale processo, ampiamente validato per i polimeri termoplastici semi cristallini e amorfi [43] ha una finestra di operatività molto ristretta. Quando la temperatura di compattazione si avvicina a quella di fusione delle fibre, la resistenza in direzione trasversale del composito con un rinforzo unidirezionale, aumenta a scapito della rigidità e della resistenza misurabile nella direzione longitudinale [28] (*figura 2.5*).

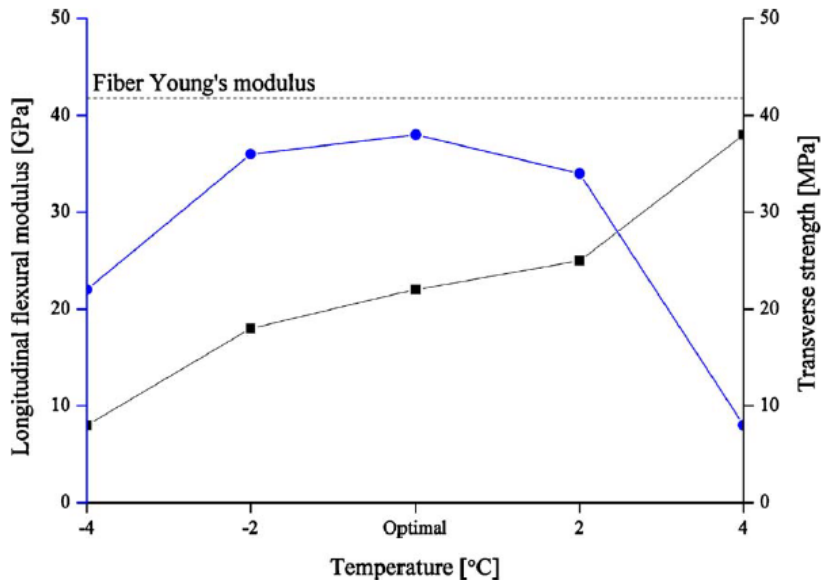


Figura 2-5 Modulo a flessione in direzione longitudinale (•) e trasversale (▪) vs temperatura di *hot compaction* per fibre in polietilene [28]

La figura mostra questo concetto applicato ad uno stretto intervallo di temperatura per la produzione di SRPM a partire da fibre in polietilene. È stato anche riportato che, per ottimizzare le proprietà meccaniche del composito, un dato ammontare di fibre (intorno al 10% della sezione trasversale delle fibre) dovrebbe fondere e fungere successivamente da matrice. Questa quantità è strettamente legata all'ammontare richiesto per riempire i vuoti tra le fibre, le quali assumono nella sezione una forma esagonale, a causa dell'azione della pressione durante il processo. La trasformazione della sezione delle fibre da sferica a esagonale, insieme alla formazione di uno strato transcristallino tra il core residuo delle fibre e la matrice formatasi, sono stati dimostrati [44]. Con l'aumentare della temperatura di processo, la porzione di fibra fusa aumenta e si ottiene una cristallinità della matrice significativamente inferiore a quella delle fibre iniziali. Un'ulteriore e importante scoperta è stata quella che la temperatura di processo per tessuti bidirezionali è maggiore di quella relativa alle fibre unidirezionali. Questo è dovuto al fatto che un assemblaggio di tessuti presenta maggiori spazi interstiziali che devono essere riempiti dalla matrice rispetto ad un sistema composto da fibre parallele e unidirezionali. La qualità dei SRPM così ottenuti, è stata verificata in termini di resistenza alla delaminazione. Questa proprietà aumenta al crescere della frazione di matrice (fino al 30% in volume) per raggiungere un valore costante successivamente. Sulla base di test a trazione e studi morfologici è stato dimostrato

che, per ottimizzare le proprietà dei SRPMs ottenuti a partire da tessuti bidirezionali, la frazione di matrice al loro interno dovrebbe essere compresa tra il 20 e il 30 % in volume. E' stato anche sottolineato che la finestra di processo per gli SRPM 2D è più stretta rispetto a quelli 1D.

A causa della bassa resistenza alle elevate temperature del PE, le ricerche si sono spostate sul PP [45]. Questa direzione ha portato nuove problematiche, visto che il polipropilene dovrebbe essere mantenuto sotto pressione durante la fase di riscaldamento per prevenire le forti contrazioni termiche. Teckoe et al. [46] hanno prodotto lastre di 2 mm di spessore da tessuti di fibre di PP ad alta resistenza. Gli strati di tessuto erano soggetti ad una pressione di 2.8 MPa fino al raggiungimento della temperatura di processo. Questa temperatura è stata mantenuta 10 min prima di alzare la pressione a 7 MPa e mantenendola durante il raffreddamento.

Quindi un ulteriore aspetto da analizzare è il fatto che il riscaldamento di queste preforme fino alla temperatura di *hot compaction* è accompagnato da un rilascio degli stati tensionali all'interno. Per evitare che ciò avvenga, ma anche per prevenire la contrazione fisica della preforma, durante il processo viene applicata una pressione fino al raggiungimento della temperatura di *hot compaction*. A causa di questa pressione il materiale fonde sotto condizioni di costrizione e, di conseguenza, a temperature più elevate delle normali condizioni. Questa è la ragione per cui la temperatura ottimale per il processo di *hot compaction* è vicina o addirittura superiore alla temperatura usuale di fusione sotto costrizione.

2.3.2.3.1 Ottimizzazione del processo di *hot compaction*

Ottimizzare i parametri di processo per la fabbricazione di SRPMs non è semplice perché richiede un controllo accurato del processo. Questo è dovuto principalmente alla natura dei polimeri orientati, che sono termodinamicamente instabili. Con l'incremento della temperatura la tendenza a ritornare nel loro stato isotropo aumenta. I quattro parametri critici per il processo sono: Temperatura, pressione, tempo di stampaggio e velocità di raffreddamento. Tra questi quattro parametri la temperatura gioca un ruolo predominante.

La finestra di *temperatura* per un sistema SRPM bicomponente è orientativamente intorno ai 30°C [47], mentre quella relativa al processo di *hot compaction* è di soli pochi gradi. Naturalmente questa finestra può essere definita dato che le proprietà dei compositi cambiano gradualmente in funzione della temperatura di processo. Spesso è stato dichiarato che la temperatura del processo di *hot compaction* dovrebbe essere vicina a quella di fusione T_m delle fibre. Malgrado questa affermazione sia corretta, non è utile. Infatti la T_m è fortemente legata alla pressione applicata attraverso il cosiddetto effetto di super riscaldamento [48,49]. In generale il super riscaldamento implica che una transizione non avviene anche se la temperatura è sufficientemente alta. Questo può essere spiegato attraverso ragionamenti di natura termodinamica. Utilizzando l'energia libera di Gibbs, la temperatura di fusione T_m può essere calcolata come il rapporto tra ΔH e la

variazione di entropia ΔS . Dato che la natura dei legami molecolari resta invariata, la variazione di entropia deve essere responsabile dell'incremento della T_m [50]. La pressione applicata limita la mobilità molecolare, che abbassa il ΔS e quindi fa in modo che la T_m cresca.

L'incremento nella temperatura di fusione ΔT_m con l'incremento della pressione è stata utilizzata per definire una costante fenomenologica $K^{\text{overheating}}$ [51] come :

$$K^{\text{overheating}} = \frac{\Delta T_m}{\Delta P}$$

Inoltre la T_m di polimeri orientati aumenta all'aumentare del rapporto di stiro [52]. Questi due effetti possono portare ad una temperatura ottimale del processo di *hot compaction* fino a 20°C maggiore della temperatura di fusione del polimero isotropo.

La fusione selettiva dello strato esterno delle fibre non sarebbe possibile se l'intera fibra avesse la stessa temperatura di fusione. Invece si ipotizza che le molecole dello strato esterno abbiano maggiore mobilità e di conseguenza maggiore entropia. Questo fa sì che la loro temperatura di fusione si abbassi e consenta la loro fusione prima che questa avvenga nel core della fibra.

La *pressione* è fondamentale per bloccare il ritiro delle fibre. Come già affermato, i polimeri orientati sono instabili da un punto di vista termodinamico. Ad alte temperature, il rilassamento molecolare è inevitabile, ma può essere limitato dall'applicazione di un'alta pressione [53]. Questa pressione aumenta la frizione con lo stampo, che limita il restringimento del nastro unidirezionale o del tessuto. Alcock et al [47] hanno dimostrato che la rigidità e la resistenza meccanica degli SRPMs crollano di un fattore 2, abbassando la pressione da 124 bar a 1 bar. Alta pressione comporta anche contatto più spinto tra gli strati e può quindi migliorare la resistenza interfacciale dei compositi [47].

Il *Dwell time* è il tempo in cui il materiale risiede alla temperatura di compattazione. Questo può essere un importante parametro per il processo di *hot compaction*. In letteratura i tempi di stampaggio tipici sono compresi tra 2 e 10 minuti. Tempi più lunghi possono comportare maggiore superficie fusa delle fibre e maggiore rilassamento molecolare. La letteratura non fornisce alcuna indicazione sull'influenza del tempo di stampaggio sulla quantità di superficie di fibra fusa. Se il quantitativo di matrice dovesse essere maggiore, il legame tra gli strati dovrebbe crescere in maniera da influenzare le proprietà ad impatto del materiale. Sfortunatamente non c'è letteratura disponibile per validare questa affermazione. Hine e Ward [54] consigliano di utilizzare tempi di stampaggio brevi per il processo di *hot compaction* delle fibre di PET. Ma questo sostanzialmente per evitare la degradazione idrolitica del PET.

La velocità di raffreddamento influenza le proprietà meccaniche della matrice. Alte velocità di raffreddamento tendono a portare bassa cristallinità [55], quindi basso valore del modulo elastico della matrice [56].

Questi quattro parametri sono cruciali per le prestazioni meccaniche dei SRPMs. In realtà un altro fattore nel caso di SRPMs non unidirezionali andrebbe tenuto in considerazione. L'ottimizzazione dell'architettura del rinforzo. Tessuti piani con basso grado di disallineamento presentano minori spazi che devono essere riempiti dalla matrice. Inoltre una grammatura maggiore comporta un disallineamento maggiore delle fibre nella direzione ortogonale al piano. Houshyar et al [57] hanno confrontato diverse architetture per il rinforzo e hanno riscontrato un decadimento del modulo a trazione con l'aumento del disallineamento. Tuttavia non hanno trovato alcuna differenza in termini di qualità di impregnazione.

2.3.2.4 SRPMs multi-componente e consolidamento di nastri coestrusi

Lo sviluppo degli SRPMs si riflette sulla ricerca di trovare soluzioni all'ampliamento della differenza tra il punto di fusione del rinforzo e della matrice. Peijis [58] ha sviluppato una tecnica di coestruzione per la quale la differenza nella T_m dei costituenti raggiunge 20-30°C. L'invenzione consiste nel rivestire un nastro di PP omopolimero da entrambe le superfici con un copolimero attraverso un processo di estrusione continua. Da notare che il copolimero fonde certamente prima dell'omopolimero a causa della sua minore regolarità strutturale. Il nastro coestruso subisce successivamente due fasi di stiro (figura 2.6).

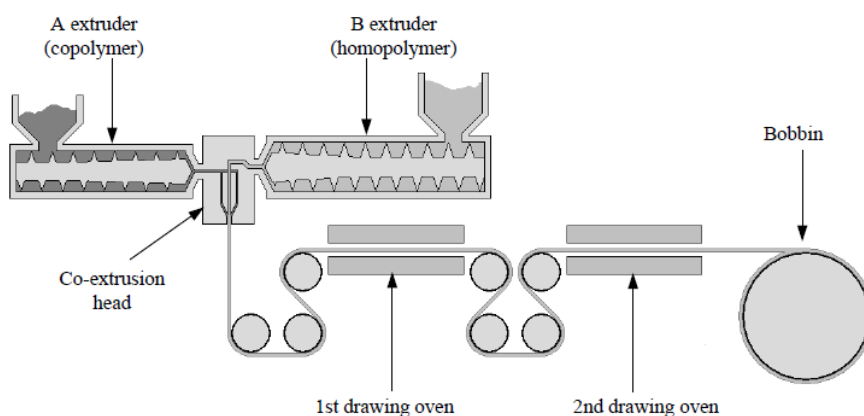


Figura 2-6 Tecnologia di coestruzione con stiramento aggiuntivo per la produzione di nastri ad alta resistenza in SRPM.

Il risultato è un nastro polimerico ad alto modulo ed alta resistenza. Tali nastri possono essere successivamente assemblati in diversa maniera, ad esempio con una sovrapposizione di strati con unica orientazione UD (*figura 2.7*) , diverse orientazioni, oppure con particolari architetture tessili.

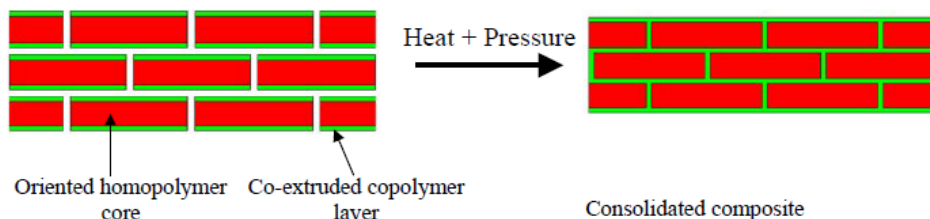


Figura 2-7 Produzione di compositi SRPM con la compattazione di nastri coestrusi allineati in un'unica direzione.

2.4 PA self reinforced

In letteratura sono presenti solo pochi lavori che hanno ad oggetto materiali SRPM a base poliammidica. Il Nylon è un ovvio candidato per la realizzazione di materiali SRPMs grazie anche al fatto che filati in nylon orientati sono disponibili su scala commerciale. La poliammide è ben nota come un materiale plastico ingegneristico ad alte prestazioni, con elevata resistenza e buona resistenza a fatica. Grazie alla sua durabilità è ampiamente utilizzata nell'industria tessile. All'interno della famiglia delle fibre poliammidiche il PA 6,6 possiede le proprietà meccaniche migliori e per questo motivo è utilizzato nella produzione di pneumatici, airbag e giubbotti antiproiettile.

Gong et al [59], basandosi sulla differenza nei punti di fusione delle fibre in poliammide 6,6 e la matrice in poliammide 6, hanno fabbricato SRPMs multi componente sotto diverse condizioni di processo. Grazie alla somiglianza chimica tra i costituenti hanno ottenuto una buona interfaccia fibra/matrice. Hanno quindi analizzato l'effetto della temperatura di processo e della velocità di raffreddamento sulle proprietà fisiche dei compositi ottenuti con le analisi SEM, DMA, DSC e prove di trazione. I risultati della trazione statica mostrano un massimo nella resistenza a trazione nei compositi processati nell'intervallo di temperatura di 225-245°C. A differenti velocità di raffreddamento si osserva un incremento della temperatura di cristallizzazione rispetto al PA 6 puro a causa dell'effetto di nucleazione della superficie delle fibre di PA6,6 sulla matrice.

Bhattacharrya et al. [60] hanno combinato le due tecniche base per l'ottenimento di materiali self-reinforced, l'*hot compaction* e il film stacking, per la preparazione di un PA6 SRPM. Come materiali di partenza sono stati utilizzati uno yarn di PA6 ad alta tenacità (rinforzo) e film di PA6 preparati per raffreddamento rapido del fuso (matrice). Quindi i componenti erano caratterizzati da due forme polimorfe differenti della poliammide e presentavano due differenti temperature del picco di fusione. I compositi realizzati hanno proprietà meccaniche superiori grazie anche alla buona impregnazione delle fibre. Il modulo a trazione e la resistenza a rottura risultano maggiorati rispettivamente del 200% e del 300-400% rispetto al materiale isotropo.

Gong et al [61] hanno, in un secondo lavoro, fabbricato SRPM poliammidici costituiti da fibre di PA6 e PA6 matrice, utilizzando una metodologia innovativa basata sulla polimerizzazione in situ del ϵ -caprolattame. La conduzione di analisi TGA e SEM ha consentito di valutare l'influenza della temperatura di processo sulla struttura dei materiali. Quindi l'esecuzione di prove a flessione su tre punti e a trazione su campioni preparati a 140, 160, 180 e 200°C ha consentito di trovare una temperatura di processo ideale (160°C) alla quale si raggiungevano i valori massimi di resistenza a flessione e resistenza a trazione. Un alto grado di reazione (>93%), una bassa frazione di vuoti (<2.5%) e un'interfaccia fibra/matrice forte e stabile, contribuiscono all'effetto di rinforzo delle fibre di PA6 all'interno della matrice dello stesso polimero.

Hine e Ward [62] hanno descritto uno studio sul processo di *hot compaction* di filamenti tessuti di PA6,6. L'obiettivo di questo studio è stato quello di stabilire le condizioni ottimali di temperatura e pressione affinché il processo abbia successo e, in secondo luogo, analizzare le proprietà meccaniche degli SRPMs ottenuti. Un aspetto cruciale di questo lavoro è la valutazione della sensibilità delle proprietà meccaniche all'assorbimento di acqua da parte dei compositi. Infatti quest'ultimi sono stati analizzati subito dopo il processo di *hot compaction* e dopo due settimane, quando cioè avevano assorbito il 2% di acqua. Come si ci aspettava l'acqua assorbita ha un effetto rilevante sulle proprietà che dipendono dalle interazioni locali delle molecole (ad esempio modulo e resistenza allo snervamento) e un effetto minore sulle proprietà che dipendono dalle caratteristiche su larga scala della rete molecolare (resistenza a rottura). L'unico aspetto negativo relativo a questi materiali, riguarda le proprietà ad alte temperature, infatti si è riscontrata una caduta del modulo dei campioni al 2% di acqua ad una temperatura di 80°C. Tuttavia, a parte le prestazioni ad alte temperature la maggior parte delle proprietà misurate sono risultate confrontabili con quelle degli altri sistemi ottenuti per *hot compaction* a base di polipropilene e PET.

Capitolo 3 **Materiali e metodi**

3.1 Materiali utilizzati

I sistemi compositi, oggetto di questa tesi, sono stati ottenuti a partire da:

- un tessuto giallo anti-strappo 100% PA6 (densità superficiale: 125 g/m^2 ; diametro medio delle fibre : $22.92 \text{ }\mu\text{m}$) per il quale verrà utilizzato il simbolo identificativo Y_{tq} (Figura 3.1);
- un tessuto rosso (99% poliammide e 1% poliuretano, densità: 78 g/m^2 ; diametro medio delle fibre: $13.14 \text{ }\mu\text{m}$) che sarà individuato con R_{tq} (Figura 3.2);
- un tessuto tecnico ad alte prestazioni ed alta tenacità, 100% poliammide 6,6, con densità superficiale 310 g/m^2 , diametro medio delle fibre pari a $28.47 \text{ }\mu\text{m}$ e di seguito codificato come B_{tq} (Figura 3.3).

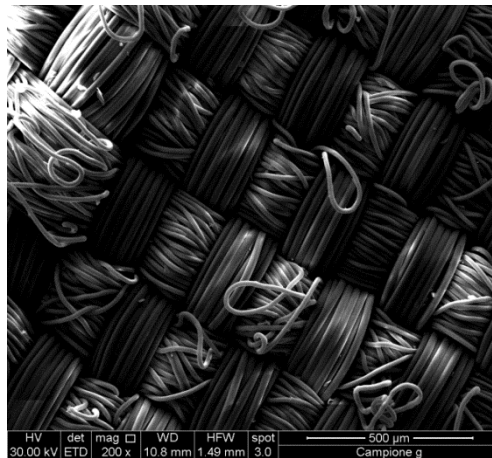


Figura 3-1 Immagine al microscopio a scansione differenziale del tessuto Y_{tq}

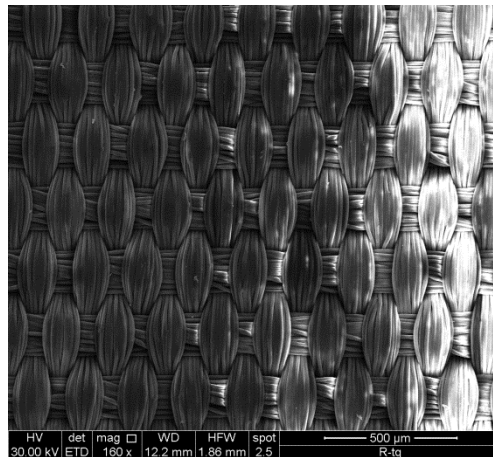


Figura 3-2 Immagine al microscopio a scansione differenziale del tessuto R_{tq}

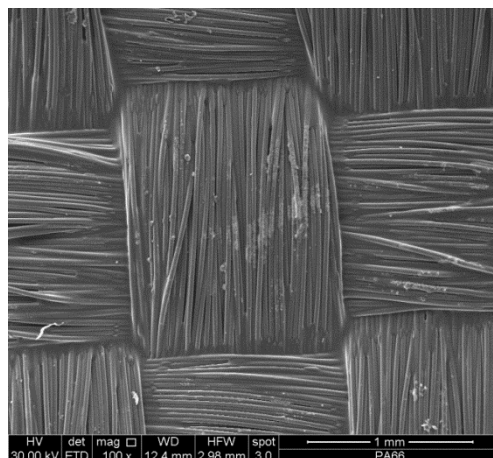


Figura 3-3 Immagine al microscopio a scansione differenziale del tessuto B_{tq}

Come materiali di riferimento sono stati utilizzati sia una poliammide 6 neutra, nome commerciale Durethan B30S con peso molecolare medio numerico: 40.000, melt flow index 125.5 g/10min (260°C/5 Kg e ISO 1133) e una densità di 1.14 g/cm³ che una poliammide 6 caricata con il 30% di fibra di vetro, nome commerciale Durethan BKV 30, avente un melt flow index di 18 g/10min (260°C/5 Kg e ISO 1133) e una densità di 1.360 g/cm³, entrambe fornite dalla Lanxess (Cologne, Germany). Per quanto riguarda il riferimento in PA6,6 è stata utilizzata una resina non caricata, tenacizzata e stabilizzata al calore, dal nome commerciale

Heramid A Ner e la stessa caricata con il 30% di fibre di vetro (Heramid A Ner FV030) prodotte da RadiciGroup con densità di $1,120 \text{ g/cm}^3$ e $1,350 \text{ g/cm}^3$ rispettivamente.

3.2 Realizzazione dei sistemi compositi autorinforzati

3.2.1 Compositi PA6 self reinforced

I compositi sono stati preparati per sovrapposizione di 24, 30 e 36 strati dei tessuti su menzionati, adeguatamente pre-essiccati ad 80°C per una intera notte, e compattati con una pressa Mod LP420B (LabTechEngineering Company Ltd) in condizioni di temperatura e pressione accuratamente controllate.

A tal proposito, preliminari indagini calorimetriche condotte sui tessuti a base PA6 hanno indicato la presenza di un ampio segnale di fusione caratterizzato dalla combinazione di due sub-segnali nel caso del tessuto Y_{tq} e dalla presenza di una spalla che precede il segnale principale nel caso del tessuto R_{tq} come mostrato in *figura 3.4*.

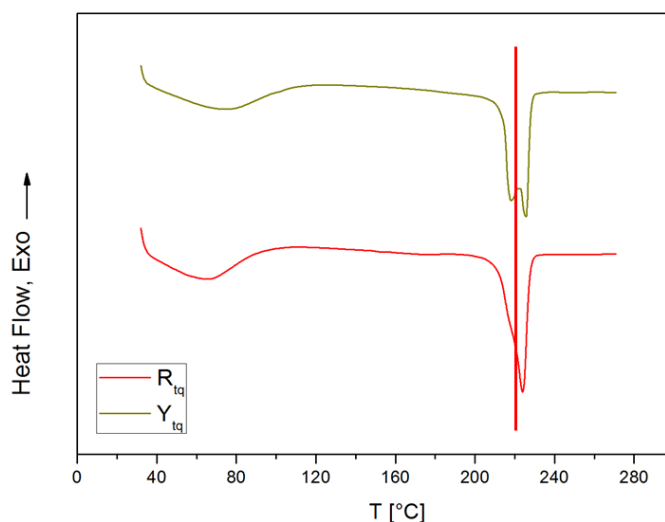


Figura 3-4 Termogramma dei tessuti in poliammide 6: Y_{tq} e R_{tq}

Considerando che per entrambi i tessuti il picco principale è centrato intorno ai 225°C , per il processo di *hot compaction* la temperatura è stata fissata a 220°C al fine di consentire una fusione selettiva della superficie delle fibre orientate (fase di rinforzo) mentre, per quanto riguarda la pressione, è stata applicata una pressione massima di 80 bar in linea con gli studi condotti in letteratura. In *figura 3.5* è

mostrato uno schema esplicativo del processo di *hot compaction* e l'andamento dei parametri utilizzati.

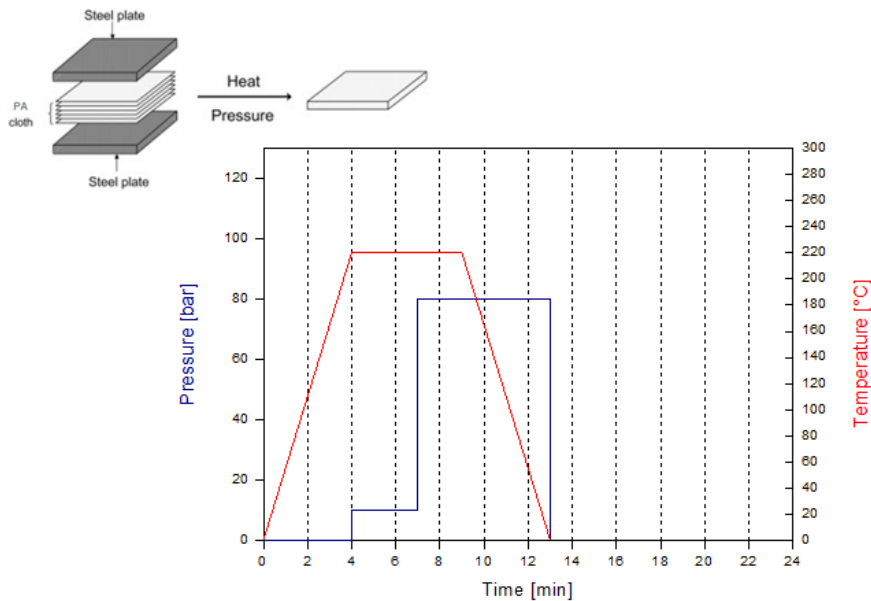


Figura 3-5 Condizioni di stampaggio nel processo di *hot compaction* per il laminati Y e R.

Il primo gradino della pressione rappresenta la pressione intrinseca generata dalla messa a contatto delle piastre ma non la pressione imposta dallo strumento. Il tempo di residenza dei campioni alla temperatura di stampaggio è stato di 3 minuti senza pressione imposta dalla macchina e di 2 minuti con la pressione di 80 bar.

In particolare, l'applicazione della pressione è avvenuta in un singolo stadio, e non gradualmente come spesso viene fatto per l'impregnazione delle fibre in compositi a fibre continue e matrici termoplastiche tradizionali, per evitare che il fluire della matrice provochi un disallineamento delle fibre di rinforzo. In questo caso non vi è questa necessità grazie al fatto che la matrice è data dalla frazione fusa delle singole fibre e non deve fluire per bagnare adeguatamente il rinforzo.

L'ottenimento di questi compositi sfrutta il polimorfismo caratteristico del materiale costituente. Le due forme cristalline della poliammide 6, α e γ , come descritte nel capitolo 1, hanno una diversa stabilità termica e sono responsabili del doppio picco nel tessuto Y_{tq} e della presenza di una spalla nel picco di fusione del tessuto R_{tq} . In letteratura è ampiamente riportata la relazione tra velocità di raffreddamento applicata e struttura cristallina risultante. In particolare velocità di raffreddamento elevate favoriscono la formazione della forma γ meno stabile, viceversa velocità minori permettono la formazione della forma più stabile e meccanicamente più performante α . Pertanto, si può ipotizzare che dopo il processo di filatura da fuso la

superficie e il core delle singole fibre abbiano subito raffreddamenti relativamente diversi dal punto di vista cinetico favorendo la prevalenza di strutture di tipo γ all'esterno delle fibre e di tipo α nella regione interna.

In *tabella 3.1* vengono riportate le condizioni di stampaggio utilizzate per l'ottenimento dei compositi.

T di Hot compaction (°C)	P (bar)	Dwell time (min)	V di raffreddamento (°C/min)
220	80	5	30

Tabella 3-1 Parametri di processo per tessuti Y_{tq} e R_{tq}

Con il processo di *hot compaction* sono state ottenute placchette di SRPMs con spessori differenti, in funzione del numero di strati e della densità dei tessuti utilizzati. Queste sono state tagliate per l'ottenimento di campioni di dimensioni adeguate alla successiva caratterizzazione sperimentale.

I campioni così ottenuti verranno identificati con la seguente terminologia (Y,R)N, dove Y e R individuano il colore giallo (yellow) e rosso (red), e N indica il numero di strati di tessuto utilizzati per il loro ottenimento.

In *figura 3.6* e *3.7* sono rappresentati i tessuti di partenza e i campioni tagliati dalle placchette ottenute per *hot Compaction* nei tre spessori differenti in funzione del tre soluzioni analizzate, 24, 30 e 36 strati di tessuto.

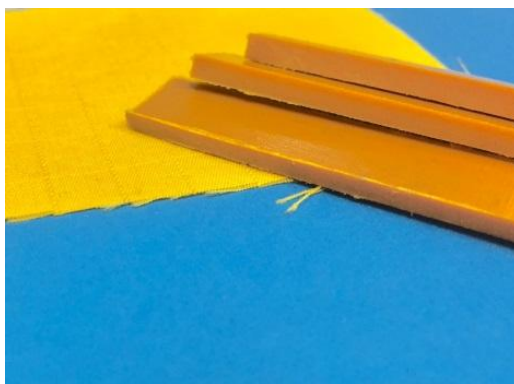


Figura 3-6 Tessuto Y_{tq} e campioni Y24, Y30 e Y36.

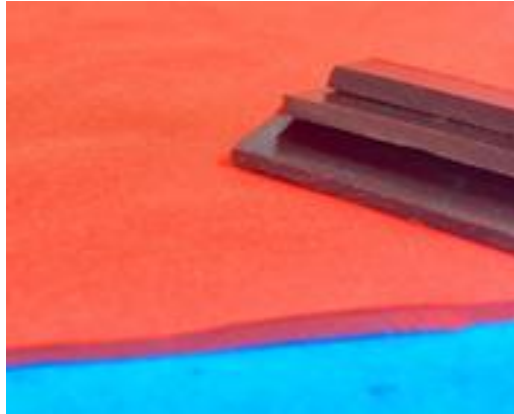


Figura 3-7 Tessuto R_{tq} e campioni R24, R30 e R36.

3.2.2 Compositi PA6,6 self reinforced

In questo caso sono stati considerati sistemi ottenuti per sovrapposizione di 8 strati del tessuto sopra citato, pre-essiccati ad 80°C per una notte intera e compattati con l'ausilio di una pressa da laboratorio.

In questo caso, sempre sulla base di preliminari evidenze calorimetriche, la temperatura di processo è stata fissata a 260°C (vedi *figura 3.8*).

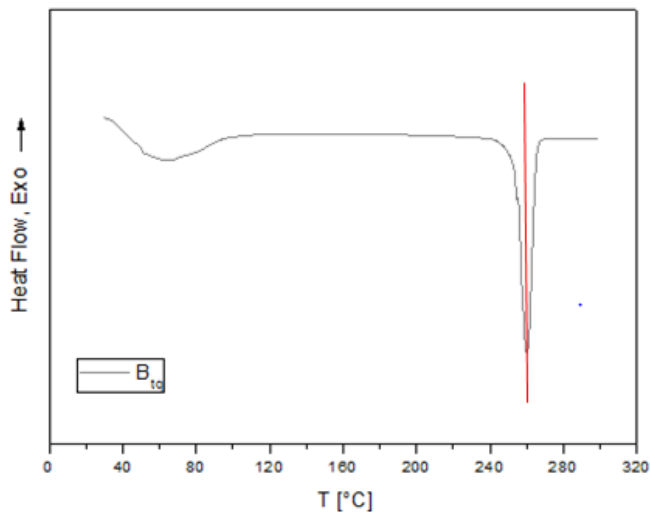


Figura 3-8 Termogramma del tessuto in poliammide 6,6: B_{tq}

Questo parametro è stato ulteriormente confermato in fase di ottimizzazione del processo durante la quale test sperimentali hanno evidenziato che per $T > 260\text{ }^{\circ}\text{C}$ il materiale fluisce mentre per $T < 260\text{ }^{\circ}\text{C}$ la frazione di fibra fusa non è tale da garantire un adeguato compattamento degli strati di tessuto impilati. Per quanto riguarda la pressione, è stata applicata una pressione massima di 80 bar, sempre in linea con informazioni già disponibili in letteratura.

I compositi così realizzati sono stati processati utilizzando due diverse velocità di raffreddamento per valutare l'effetto di tale parametro sulla cristallinità della matrice e la conseguente incidenza sulle proprietà finali dei compositi. In particolare in un caso è stato utilizzato il raffreddamento ad acqua delle piastre dalla temperatura di processo alla T ambiente con una velocità di circa $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$, mentre, in un altro, sono stati utilizzati due stadi di raffreddamento, il primo forzato con aria ad una velocità di circa $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino alla chiusura del picco di cristallizzazione del tessuto, valutato preventivamente con metodi calorimetrici, e un seconda fase spontaneamente imposta dallo strumento. In *figura 3.9* sono mostrati gli andamenti dei parametri di processo per le tue metodologie effettuate.

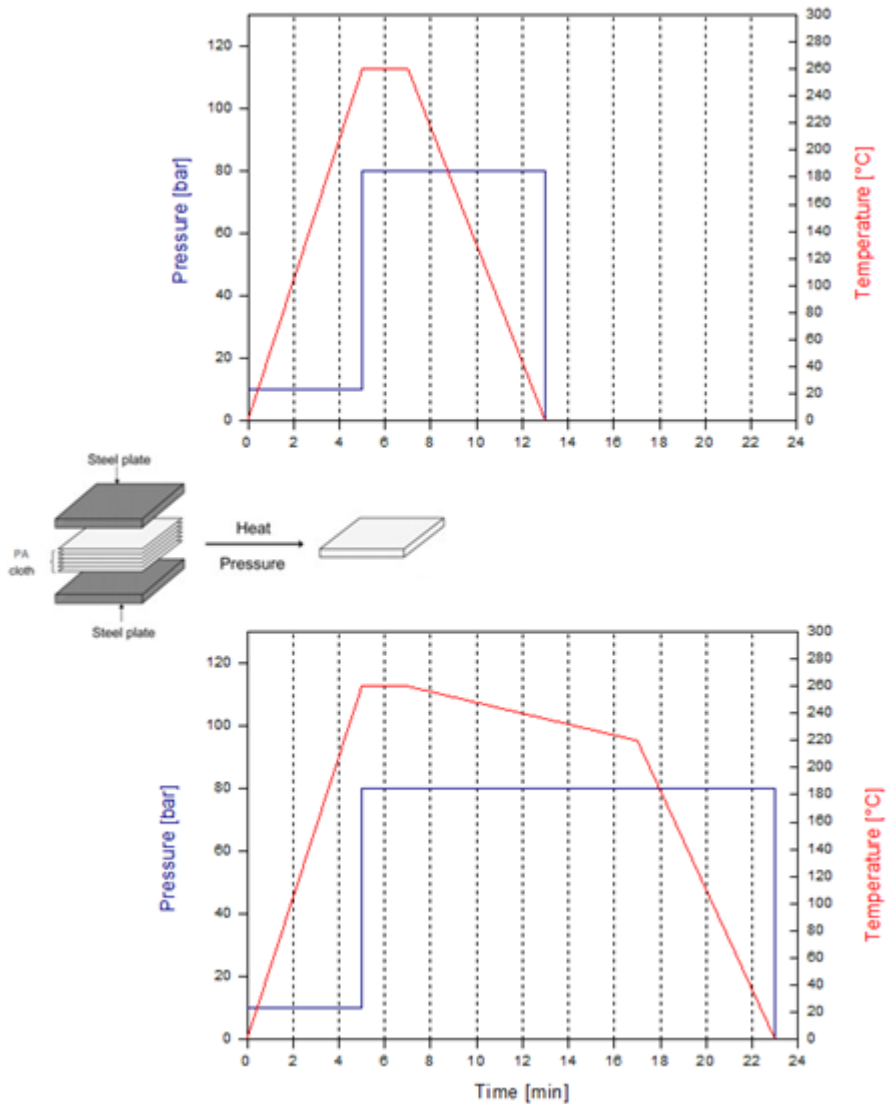


Figura 3-9 Condizioni di stampaggio nel processo di *hot compaction* per il laminati B.

Da entrambi i grafici in *figura 3.9* si evince come nel processo dei laminati in PA6,6 vi siano alcune modifiche al processo di *hot compaction* rispetto a quello relativo ai laminati in PA 6. Infatti, per prevenire il ritiro del tessuto B_{tq} le piastre sono state messe subito a contatto con quelle della pressa (il primo scalino della pressione non è una P imposta dallo strumento ma indica semplicemente il contatto tra le piastre della pressa e le piastre in cui sono inseriti gli strati di tessuto). Inoltre il dwell time

è stato ridotto per prevenire fenomeni di rilassamento delle macromolecole che, compromettendo l'orientazione delle stesse, si rifletterebbero in una inevitabile peggioramento delle proprietà meccaniche del composito finale.

I parametri di processo applicati per la realizzazione di compositi PA6,6 sono riassunti in *tabella 3.2*.

T di Hot compaction (°C)	P (bar)	Dwell time (min)	V di raffreddamento (°C/min)
260	80	2	30
260	80	2	4/30

Tabella 3-2 Parametri di processo per tessuti B_{tq}

Con il processo di *hot compaction* sono state ottenute placchette di SRPMs di spessore pari a 2.80 mm. Queste sono state opportunamente tagliate per l'ottenimento di campioni di dimensioni adeguate alla successiva caratterizzazione sperimentale.

I campioni così ottenuti sono di seguito codificati come (B)N, dove B individua il tessuto, e N rappresenta ancora il numero di strati di tessuto utilizzati per il loro ottenimento.

In *figura 3.10* sono rappresentati il tessuto di partenza e una delle placchette ottenute per *hot compaction*.

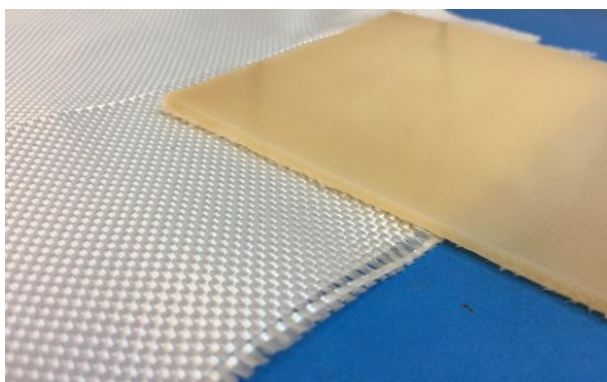


Figura 3-10 Tessuto B_{tq} e placchetta B8.

3.2.3 Processo dei materiali di riferimento

I materiali utilizzati come riferimento, le due poliammidi 6, una neutra e una rinforzata con il 30% di fibra di vetro, e le omologhe poliammidi 6,6, sono stati stampati usando una pressa Mod LP420B (LabTechEngineering Company Ltd) ad una temperatura di 250°C e 280°C rispettivamente ed applicando lo stesso profilo di pressione utilizzato per l'ottenimento dei compositi auto-rinforzati a base PA 6. Lo spessore della cornice utilizzata per lo stampaggio dei granuli è stato scelto con l'obiettivo di massimizzare l'efficienza del confronto con i compositi SRPMs.

3.3 Tecniche di caratterizzazione

Per determinare le proprietà chimico-fisiche nonché la morfologia e le proprietà ultime di un materiale polimerico è possibile ricorrere a vari metodi d'analisi. Le tecniche utilizzate nel presente studio sono le seguenti:

- analisi calorimetrica differenziale a scansione (DSC),
- prove a flessione statica
- prove di impatto Charpy
- microscopia elettronica a scansione (SEM)
- analisi con ultrasuoni (C-scan)
- prove di impatto a caduta del dardo
- analisi dinamico-meccaniche.

3.2.1 Analisi termiche

Con il termine termanalisi si intende quel gruppo di tecniche analitiche aventi in comune il seguente principio operativo: registrare una o più proprietà chimico-fisiche in funzione della temperatura o del tempo se il campione viene mantenuto a temperatura costante.

Le tecniche più comunemente impiegate devono soddisfare tre principi base:

- a) la proprietà in esame e la temperatura del campione devono essere misurate in maniera continua;
- b) detti parametri devono essere registrati in maniera automatica;
- c) la temperatura del campione deve aumentare o diminuire con velocità nota e uniforme entro certi intervalli di temperatura.

L'interpretazione di una curva termoanalitica consiste nel mettere in relazione un certo andamento della proprietà chimico-fisiche in esame con possibili trasformazioni che hanno luogo nel campione, quali reazioni chimiche o processi fisici come passaggi di stato.

Le tecniche termoanalitiche possono essere classificate in tre gruppi a seconda della modalità di registrazione del parametro di interesse:

- a) registrazione del valore assoluto della proprietà misurata (TGA);
- b) registrazione della differenza di una qualche proprietà tra il campione e una sostanza di riferimento, in tal modo si effettua una misura differenziale (DSC, DTA);
- c) registrazione della velocità con cui un dato parametro sta cambiando in funzione della temperatura o del tempo, in tal modo si effettua una misurazione derivativa (DTG)¹.

L'analisi calorimetrica (DSC) è stata effettuata sia prima della realizzazione dei campioni compositi per determinare le migliori condizioni di processo, sia sui prodotti stessi al fine di indagare l'effetto del processo sulle comuni transizioni di cristallizzazione, fusione e transizione vetrosa.

Calorimetria Differenziale a Scansione

Il calorimetro differenziale a scansione (DSC) è uno degli strumenti più utilizzati per l'analisi termica dei materiali. Il DSC è uno strumento che permette di misurare la quantità di energia assorbita o emessa da un campione in seguito ad un trattamento termico. Fornendo energia al campione aumenta la sua entalpia e di conseguenza anche la sua temperatura in modo dipendente dal suo calore specifico. Il calore specifico di un materiale cambia lentamente con la temperatura in un particolare stato fisico ma varia discontinuamente in un passaggio di stato. All'aumentare della temperatura l'energia termica fornita può indurre processi chimici o fisici nel campione accompagnati da variazioni di entalpia (calore latente di fusione, ecc.) rilevabili appunto con l'ausilio di analisi termiche che permettono di ottenere informazioni sia sulla transizione vetrosa, associata alla componente amorfa del materiale in questione, che su tutte le transizioni di fase che interessano la componente cristallina.

Si possono quindi eseguire misure di routine, quali le determinazioni dei punti di fusione e delle transizioni vetrose, le cinetiche e le modalità di cristallizzazione di materiali a matrice polimerica, le percentuali di cristallinità, la purezza, la stabilità termica ed ossidativa, i punti di ebollizione e le cinetiche di cura. La calorimetria è anche utilizzata a livello industriale per il controllo di qualità.

La tecnica DSC è una tecnica differenziale perché, attraverso il confronto di misure effettuate contemporaneamente sul campione e su un materiale inerte di riferimento, fornisce la quantità di calore scambiato in reazioni o in transizioni di stato; misura, in particolare, la differenza di calore assorbito o ceduto dal campione rispetto a quella del materiale inerte di riferimento sottoposto allo stesso trattamento termico, mediante due configurazioni diverse, a compensazione di energia o stimando il flusso di calore. Ciò significa che in corrispondenza di determinati eventi termici il sistema reagisce fornendo più o meno energia al campione rispetto al riferimento in modo da compensare istantaneamente l'effetto endotermico o esotermico verificatosi. In questo caso si registra la differenza di energia elettrica fornita tra campione e riferimento e tale parametro sperimentale figura come ordinata della curva DSC. L'area dei picchi che rappresentano le transizioni è proporzionale alla variazione di entalpia (*Figura 3.11*).

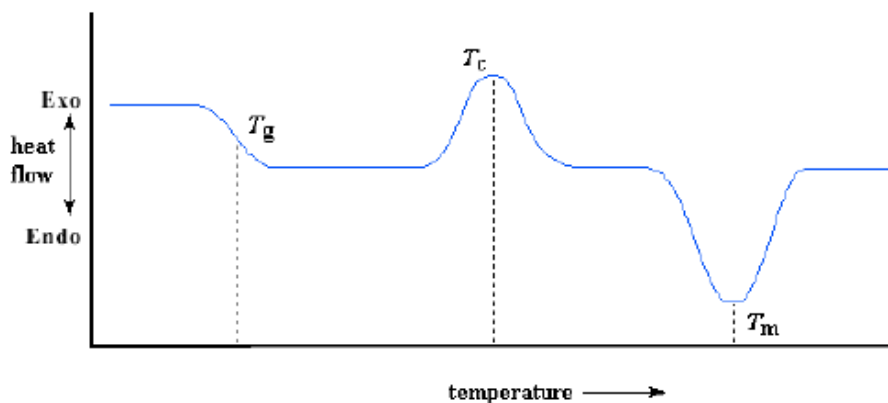


Figura 3-11 Esempio di una curva DSC per un generico materiale

Il sistema è costituito da un forno riscaldante, due portacroglioli (uno per il campione e uno per il materiale di riferimento) posizionati simmetricamente intorno all'asse della fornace cilindrica e una serie di termocoppie per la registrazione della temperatura del campione e del materiale di riferimento come si può osservare in *figura 3.12*.

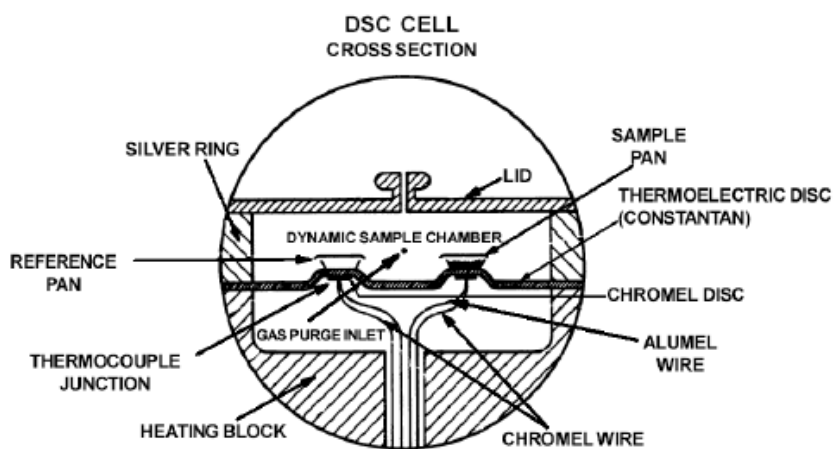


Figura 3-12 Schematizzazione di un calorimetro differenziale

Effettuando una misura con i crogioli vuoti è possibile ottenere la linea di base; tale linea teoricamente dovrebbe risultare orizzontale ma nella pratica non lo è poiché riflette le lievi differenze costruttive esistenti tra la parte dello strumento in cui si trova il campione e quella in cui si trova il riferimento. La presenza di un campione provoca uno spostamento della linea di base proporzionale al suo calore specifico e la variazione di tale parametro con la temperatura dà origine ad una inclinazione della stessa.

La forma e la posizione dei picchi eso- ed endotermici è influenzata da vari fattori, tra questi figurano la massa, la granulometria, l'impaccamento del campione e la velocità di riscaldamento. Nella pratica, è opportuno usare piccole quantità e strati sottili di materiale per minimizzare i gradienti di temperatura ed avere un buon contatto termico. Inoltre poiché l'energia fornita o sottratta è proporzionale alla quantità di materia coinvolta nella transizione, il valore del calore di fusione/cristallizzazione registrato cresce al crescere della percentuale di cristallinità del campione.

L'atmosfera circostante al campione viene mantenuta sotto controllo mediante un gas preriscaldato (azoto), mentre il campione viene posto su un disco costituito per il 90% da nichel e per il 10% da cromo. Le temperature del campione e del riferimento vengono lette da termocoppie ad alta sensibilità. L'elaborazione dei dati consiste nell'analisi di un grafico caratteristico, detto *termogramma*, che riporta il flusso termico espresso in milliwatt (mW) in funzione della temperatura espressa in gradi centigradi (°C).

Per lo studio delle proprietà termiche è stato utilizzato un calorimetro differenziale a scansione Q20 della TA Instruments. Tutti i materiali compositi sono stati analizzati con una procedura che prevede un primo riscaldamento da 30°C a 300°C ad una velocità di 10°C/min, una fase isoterma di durata pari ad un minuto per cancellare la storia termica del campione (I scansione), un successivo raffreddamento del composito fino a 30°C con la stessa velocità e infine un secondo riscaldamento fino a 300°C ancora con una velocità di 10°C/min (II scansione). Il tutto in atmosfera inerte di N₂.

3.2.2 Misura di densità e grado di vuoti

La densità dei compositi auto-rinforzati prodotti è stata ottenuta con una misura diretta. In particolare, tre placchette per ogni tipologia di materiale, di dimensioni 100mm*100mm*s, dove lo spessore *s* varia in funzione del numero di strati di tessuto, sono state utilizzate per il calcolo della densità assoluta dei compositi ottenuti.

Il contenuto di vuoti (% in volume) è stato stimato a partire dalla densità teorica e reale di ogni placchetta di SRPM realizzato in accordo con la norma ASTM D2734 utilizzando la seguente espressione:

$$\text{void content (\%)} = \frac{\rho_{th} - \rho_r}{\rho_{th}} \quad Eq\ 1$$

Data l'assenza di dati specifici riguardanti la densità dei tessuti utilizzati in PA6 e PA 6,6 la percentuale di vuoti è stata stimata considerando la densità teorica del composito uguale alla densità delle resine di riferimento PA6 e PA6,6 (1.14 g/cm^3).

3.2.3 Caratterizzazione meccanica: Prove a flessione

Le prove a flessione indicano il comportamento di un materiale soggetto a un carico puntuale. Per effettuare le prove a flessione un campione a forma di parallelepipedo viene posizionato orizzontalmente su due supporti. Un carico viene applicato con una specifica velocità perpendicolarmente all'asse longitudinale o al centro del campione (flessione a tre punti) o in due punti simmetrici rispetto agli appoggi (flessione su quattro punti).

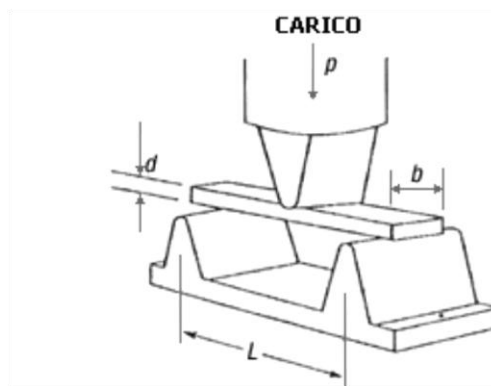


Figura 3-13 Schematizzazione di una prova a flessione su tre punti.

In tal modo si ha uno sforzo a trazione nella parte convessa del provino e uno sforzo a compressione nella parte concava. Questa configurazione di carico da origine ad uno sforzo di shear nella parte centrale del campione purché il rapporto spessore provino/distanza fra gli appoggi (span) sia uguale o superiore a 16. Per fare in modo che la rottura avvenga nella zona in cui si ha lo sforzo a compressione o a trazione è opportuno minimizzare la zona in cui si ha lo sforzo di shear e a tal motivo occorre distanziare opportunamente i supporti.

Nel presente studio sono state condotte prove a flessione a tre punti in accordo con la Norma UNI ISO 178 utilizzando un dinamometro Instron Mod. 3360, con una velocità della traversa pari a 2 mm/min e a temperatura ambiente. I campioni tagliati dalle placchette ottenute per *hot compaction* hanno dimensioni $80 \times 10 \times s$, dove s è lo spessore dei provini, variabile in funzione del tessuto di partenza e del numero di strati utilizzati. In ogni caso il rapporto tra la distanza tra gli appoggi e lo spessore del provino è stato mantenuto pari a 20. Elaborando i dati ottenuti dalle prove sono stati calcolati il modulo e la resistenza a flessione con le seguenti espressioni:

$$E_f = \frac{mL^3}{4bd^3} \quad Eq. 2$$

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bd^2} \quad Eq. 3$$

Dove:

- m è la pendenza del tratto lineare della curva sforzo-deformazione;
- L è la distanza tra i due appoggi;
- b è la larghezza del campione;
- d è lo spessore del campione;
- F è la forza esercitata dal punzone.

Tutte le prove statiche a flessione sono state condotte su materiali conservati per almeno un mese dal loro processo di ottenimento, approssimativamente ad una temperatura di 20°C e ad una percentuale relativa di umidità del 50%. Questo è stato fatto per avere informazioni affidabili sui materiali realizzati nelle loro condizioni di esercizio, in ottica di un futuro utilizzo in specifiche applicazioni.

3.2.4 Prove di impatto Charpy

La tenacità dei materiali, cioè l'energia necessaria per portarli a frattura, è stata valutata mediante prove di impatto Charpy. Le prove ad impatto vengono eseguite per due motivi: per confrontare la risposta dinamica di vari materiali o prodotti, ottenuti con diverse tecnologie produttive, oppure come controllo qualità per un determinato processo; per simulare le condizioni di uso finale di un materiale o prodotto così che possa poi essere formulato per sopravvivere agli impatti associati alle sue condizioni d'uso.

Generalmente, nella prova Charpy, il provino da testare viene intagliato sia per guidare l'avvio della frattura che per infragilire il materiale e, quindi, permettere l'applicazione dei criteri caratteristici della meccanica della frattura elastico lineare (LEFM). Con riferimento al primo punto, l'intaglio (notch), effettuato da parte al punto in cui il provino viene impattato, agendo da macrodifetto, fa sì che la frattura parta precisamente da questo punto per poi propagarsi dentro lo stesso provino.

Il campione, posizionato su un supporto che ne sostiene le estremità, viene colpito sulla faccia opposta all'intaglio da un coltello a spigolo arrotondato montato su un maglio che compie la sua oscillazione nel piano dell'intaglio stesso (*Figura 3.14*).

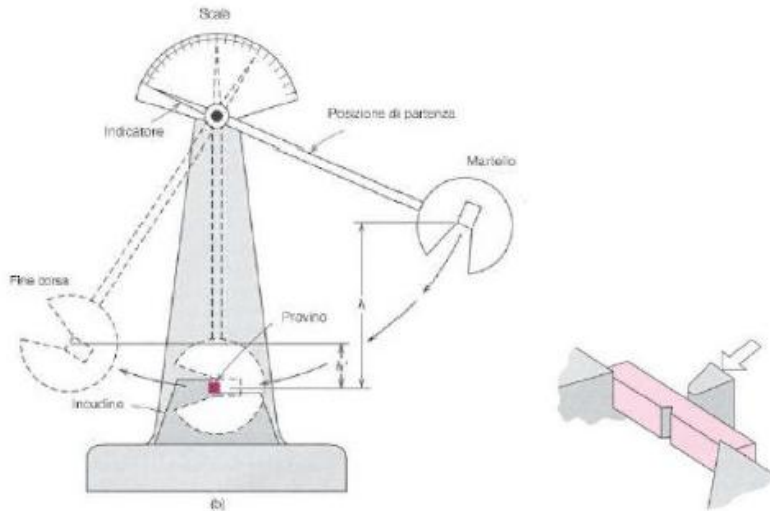


Figura 3-14 Schema del pendolo Charpy e della sistemazione del campione

La deformazione e la rottura del provino assorbono parte dell'energia cinetica del pendolo il quale pertanto risale dopo l'impatto ad un'altezza inferiore di quella di partenza: l'energia assorbita dal materiale è proporzionale alla differenza di energia potenziale posseduta dal pendolo ai due estremi della sua corsa.

La Meccanica della Frattura si basa sul concetto che la resistenza alla frattura della maggior parte dei materiali è governata dalla presenza di difetti che sono di solito modellati come cricche. Sulla base di ciò la teoria descrive le condizioni per le quali si ha la crescita di tale cricca. Esistono diverse teorie riguardanti la Meccanica della frattura, ma tutte si basano sull'esistenza di un parametro che deve raggiungere un valore critico affinché si verifichi la crescita della cricca. I parametri in questione possono essere il fattore di intensificazione degli sforzi K_c e la velocità critica di rilascio dell'energia G_c . La resistenza alla frattura è quindi espressa mediante un valore critico di tali parametri che, se misurati correttamente, sono delle proprietà del materiale e quindi indipendenti dal tipo di misura eseguita, dalla geometria e dalla dimensione del provino. In particolare i parametri K_c e G_c sono usati per descrivere le condizioni di inizio della propagazione della cricca per fratture che sono di natura elastica. I parametri K_c e G_c possono essere applicati comunque anche a fratture che mostrano deformazioni plastiche, se tali deformazioni sono molto piccole e confinate alla punta della cricca. Al contrario, quando la zona deformata plasticamente è così grande che non c'è instabilità della cricca, bisogna applicare i metodi della frattura elasto-plastica. Il valore di G_c indica il lavoro richiesto per produrre un aumento unitario nell'area superficiale di una cricca. Se la velocità di rilascio dell'energia è inferiore al valore critico allora la cricca è stabile, in caso

contrario la cricca può propagarsi. Tale valore può essere ricavato dall'energia U misurata con una convenzionale prova ad impatto mediante l'equazione 4:

$$U = G_c B W \phi \quad \text{Eq. 4}$$

in cui B e W sono lo spessore e la larghezza del provino, rispettivamente, e Φ è un fattore di correzione geometrica che può essere valutato sia sperimentalmente che teoricamente per ogni geometria del campione.

Utilizzando il criterio di intensificazione degli sforzi, invece, si può definire il campo degli sforzi intorno ad una cricca, in un materiale elastico lineare, unicamente mediante il parametro chiamato fattore di intensificazione dello sforzo, K [MPa \sqrt{m}]. Tale parametro relaziona l'intensità locale dello sforzo necessario alla frattura in termini di carichi applicati e geometria della struttura nella quale è localizzata la cricca. La frattura avviene quando il valore di K nelle condizioni di carico supera un valore critico K_c (proprietà del materiale). Il parametro K è legato alla dimensione della cricca, a , e allo sforzo, σ , mediante un fattore di correzione geometrico, y , secondo la seguente relazione:

$$K = y \sigma \sqrt{a} \quad \text{Eq. 5}$$

Il fattore y tiene conto del modo di carico, della lunghezza del crack e della dimensione del campione. Quindi una cricca di lunghezza a si propagerà ad un valore dello sforzo critico σ_c portando ad un valore costante del fattore di intensificazione degli sforzi K_c .

Le prove ad impatto sono state condotte su provini di geometria rettangolare (80mm di lunghezza, 10 di larghezza e spessore variabile in funzione del numero di ply) con un intaglio a V, caricati lungo la lunghezza. Sono state fatte almeno cinque determinazioni per ogni tipologia di materiale testato con un apparato strumentale (CEAST Mod. 6545) equipaggiato con un pendolo Charpy (massa: 3.65 Kg) posizionato ad un angolo di partenza di 30°. La lunghezza effettiva dell'intaglio è stata misurata utilizzando un microscopio ottico dopo l'esecuzione del test. Le prove sono state effettuate con una velocità di 1 m/s, a temperatura ambiente ed impostando una distanza tra i supporti di 48 mm. In riferimento ai differenti spessori dei compositi analizzati, in tutti i casi l'andamento lineare della curva "load-deflection" ha mostrato la crescita di un fronte di frattura fragile e di conseguenza ha attestato la validità per questi campioni dei principi dei meccanismi di frattura elastico lineare (LEFM). Le prove hanno permesso la valutazione del fattore di intensificazione degli sforzi (K_c) e della velocità critica di rilascio dell'energia (G_c). Per rendere disponibili informazioni sulle prestazioni relative ai materiali realizzati nelle tipiche condizioni ambientali di esercizio le prove ad impatto Charpy sono state eseguite su campioni SRPM e materiali di riferimento conservati per almeno un mese dal loro processo di ottenimento, approssimativamente ad una temperatura di 20°C e ad una percentuale relativa di umidità del 50%.

3.2.5 Microscopia elettronica a scansione

Il microscopio elettronico a scansione (SEM) è uno strumento che usualmente opera in condizioni di vuoto spinto. La sezione del campione in esame, generalmente rivestita con un sottile strato di lega a base di metalli nobili, viene fatto interagire con un fascio di elettroni ad elevata energia (elettroni primari). Dalle modificazioni provocate dagli elettroni nella struttura atomica del campione vengono originati (e raccolti) numerosi segnali, utilizzabili per la formazione d'immagini della struttura morfologica del campione e della sua composizione chimico-fisica.

A seguito dell'interazione con il fascio di elettroni, i principali segnali emessi dal campione sono:

- gli elettroni secondari emessi dal campione;
- gli elettroni "backscattered", cioè retrodiffusi (riflessi dal campione);
- i raggi X, fondamentali per l'analisi chimica.

Volendo indagare la morfologia di superficie di un campione, il segnale più frequentemente utilizzato è quello prodotto dagli elettroni secondari (SE). Il segnale elettronico generato dagli elettroni retrodiffusi secondari genera un'immagine con profondità di campo fino a circa 300 volte quella del microscopio ottico (circa 10 μm ad un ingrandimento 10000x).

Un microscopio SEM è composto da diversi sistemi:

- un sistema di illuminazione del campione;
- un sistema di rilevazione e trasferimento del segnale;
- un sistema di produzione e registrazione dell'immagine;
- un sistema per la generazione del vuoto.

Si riporta in *Figura 3.15* uno schema a blocchi di un microscopio a scansione elettronica.

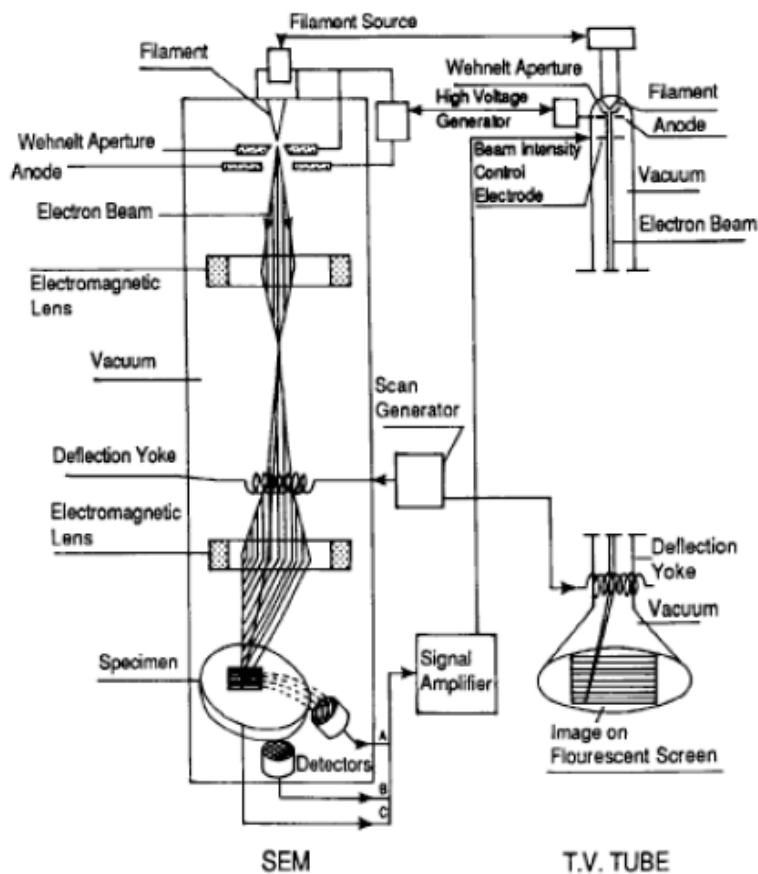


Figura 3-15 Rappresentazione schematica di un SEM

Nello specifico, osservazioni morfologiche sono state condotte con un microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo (mod. FEI QUANTA 200F) su superfici rivestite con uno strato sottile di una lega oro-platino.

Le immagini sono state ottenute operando in condizioni di vuoto spinto e con un voltaggio di 20 kV. In questo modo sono state analizzate le superfici dei tessuti di partenza, per avere indicazioni sul diametro delle fibre, e le superfici di frattura dei compositi ottenute dalle prove ad impatto.

Per ogni campione sono state registrate diverse immagini a diversi ingrandimenti, da 100X a 500X.

3.2.6 Valutazione della frazione di fibra fusa

Le immagini al SEM dei tessuti in poliammide 6 e poliammide 6,6 hanno permesso una valutazione del diametro iniziale delle fibre. Dalle immagini sulle superfici di frattura dei compositi SRPM è stato possibile misurare il diametro delle fibre di rinforzo nel composito, dopo cioè il processo di *hot compaction*. La misurazione di tali diametri è stata condotta attraverso l'utilizzo di un programma di elaborazione grafica Image J. Per ogni tipologia di materiale sono state effettuate almeno 50 misurazioni in punti a diversa distanza dalle superfici esterne, per avere un indicazione quantitativa della riduzione del diametro della fibra durante il processo di *hot compaction*. Queste misure non possono essere trasformate in un indicazione precisa della percentuale di matrice creatasi durante il processo a causa del fatto che in quest'analisi vengono trascurate le variazioni di riduzioni lungo lo spessore e le misurazioni nella seconda delle direzioni di rinforzo.

3.2.7 Controllo ultrasonico

Le tecniche ultrasonore di controllo non distruttivo si basano tutte sull'analisi dei fenomeni di diffusione e riflessione che gli ultrasuoni subiscono allorché attraversano un corpo di dimensioni finite. Le onde ultrasonore si diffondono in un materiale con una velocità caratteristica e vengono riflesse quando incontrano una superficie di separazione tra due materiali aventi diversa impedenza acustica (difetti interni, vuoti, inclusioni, e così via). Il fascio d'onde ultrasonore, ovvero il segnale, viene generato sfruttando le proprietà piezoelettriche di alcuni cristalli di quarzo, cioè la loro capacità di contrarsi ed espandersi sotto l'azione di un campo elettrico alternato. Le onde ultrasonore che vengono inviate nell'oggetto da esaminare, vengono attenuate dalla materia che incontrano e riflesse, deviate o assorbite dalle discontinuità. Il fenomeno dell'eco dipende dalla riflessione delle onde sonore che rimbalzano contro la superficie dell'ostacolo di natura diversa da quella del mezzo di propagazione fino a ritornare "all'orecchio" del ricevitore.

Il metodo d'indagine può essere basato sia sull'analisi diretta dell'onda ultrasonora che ha attraversato il mezzo e quindi fuoriuscente da esso (tecnica della *Through Transmission*) sia sull'acquisizione dell'eco riflesso dal materiale (tecnica del *Pulse-Echo*, indicata come PE), cioè dell'onda sonora che viaggia avanti e indietro tra interfacce presenti all'interno del mezzo o che lo limitano esternamente. Il tipo di vibrazione ultrasonora indotta nel mezzo può essere di vari tipi e dipende dalle sonde utilizzate (angolate o perpendicolari). Infatti è possibile eccitare solo alcuni modi di vibrazione del mezzo ad esempio, onde trasversali, longitudinali, di *Rayleigh*, di *Lamb* etc. e dunque effettuare rilevazioni differenti a seconda del tipo di discontinuità presenti nel materiale.

L'acquisizione del segnale con la successiva lettura e interpretazione dei dati, attraverso opportuni *software*, consente, non solo di rilevare la presenza del difetto (che sia in profondità o in superficie), ma anche di risalire alla sua collocazione spaziale e, approssimativamente, alla sua geometria.

Sull'applicazione di una particolare tecnica incide il tipo di sonda scelta in quanto a frequenza, diametro, che sia o meno focalizzata, potenza e durata del segnale di eccitazione.

Tra i parametri fondamentali che caratterizzano una sonda prendiamo in considerazione: *distanza focale*, *zona morta* e *lunghezza di penetrazione*.

La *distanza focale* dipende dal diametro della sonda, dalla frequenza (f) e dalla velocità di propagazione dell'ultrasuono nel mezzo c tramite la seguente relazione:

$$N = \frac{D^2 f}{4c} \quad \text{Eq 6}$$

Sonde con frequenza bassa presentano un tempo di smorzamento delle oscillazioni più lungo. Di seguito sono date alcune definizioni utili per la scelta della sonda di indagine:

La *zona morta* rappresenta questa parte di segnale in cui, eventuali riflessioni dovute al mezzo in analisi, non sarebbero distinguibili dalle oscillazioni proprie della sonda, pertanto l'acquisizione del segnale deve essere effettuata ignorando tale zona. Essa aumenta col crescere della potenza mentre diminuisce all'aumentare della frequenza. S'intende, invece, per *distanza di penetrazione*, la massima distanza che può raggiungere il segnale viaggiando all'interno del materiale. Naturalmente bisogna assicurarsi che il segnale si propaghi almeno fino alla parete di fondo e che abbia energia sufficiente per tornare sottoforma di riflesso. Tale distanza cresce con la potenza ed il diametro della sonda, ma decresce con la frequenza.

Risulta evidente, quindi, che a seconda di quello che si vuole privilegiare ed ottenere bisogna individuare la giusta combinazione tra queste quantità per la scelta della sonda più opportuna.

La tecnica *Pulse-Echo*, viene applicata ponendo un'unica sonda che fa da trasmettente e ricevente, in corrispondenza di una delle facce del manufatto da esaminare (*Figura 3.16*). Tramite questa tecnica è possibile evidenziare delaminazioni, inclusioni ed anche porosità.

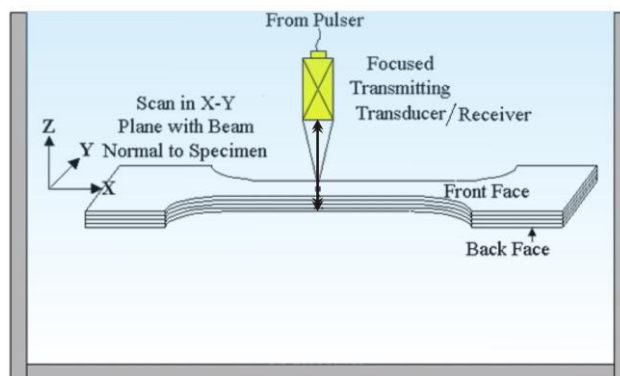


Figura 3-16 Schema di funzionamento della tecnica Pulse-Echo

Al fine di massimizzare l'efficienza in ricezione, la sonda viene disposta perpendicolarmente alla superficie. Quando l'impulso ultrasonoro viaggiando attraverso il mezzo accoppiante raggiunge la superficie del manufatto, parte di esso viene riflesso, per cui viene registrato un primo picco in ricezione (*Entry-Echo*). Il picco successivo in materiali senza "difetti" è il riflesso proveniente dalla parete di fondo (*Back-wallEcho*).

Quest'ultimo, è dovuto all'interfaccia tra il campione e il mezzo accoppiante in cui si trova immerso. Il picco della parete di fondo è meno energetico del primo a causa dell'assorbimento da parte del materiale ed, in presenza di difetti, ulteriormente ridotto a causa delle precedenti riflessioni. Ogni qual volta vi è una riflessione intermedia, dovuta alla presenza di un'interfaccia (impurità, aria ecc...), ossia una discontinuità, il segnale ricevuto presenta dei picchi in ampiezza.

La tecnica *PE* permette di effettuare una misurazione accurata degli spessori in gioco e di registrare in maniera evidente disomogeneità nel materiale attraverso variazioni dell'ampiezza del segnale ricevuto in corrispondenza di zone differenti, o, che è la stessa cosa, ottenere la stessa informazione sottoforma di valori differenti dell'attenuazione. La distanza tra i picchi, tempo di volo, viene utilizzata per individuare, nello spessore, i difetti. Nota la velocità di propagazione dell'ultrasuono nel mezzo in questione, è possibile convertire il tempo di volo in lunghezza, ed ottenere in tal modo, non solo una misura accurata dello spessore, ma di rilevare le quote in cui sono presenti eventuali disomogeneità. La risoluzione assiale della sonda è pari all'incirca alla sua lunghezza d'onda, mentre la risoluzione planare dipende dalla macchia focale e dalla distanza tra due punti contigui sui quali si sta effettuando l'acquisizione del segnale.

I risultati sperimentali possono essere visualizzati secondo tre distinte procedure, a seconda dell'informazione che si desidera leggere. Con il nome di *A-scan* (figura 3.17), viene indicato il segnale ricevuto dalla sonda in un certo punto del campione e visualizzato tramite un oscilloscopio. Si distinguono quindi il riflesso sulla parete d'ingresso (*entry-echo*), il riflesso della parete di fondo (*backwall-echo*) e tra questi, se sono presenti difetti, si visualizzeranno ulteriori picchi. Il *B-scan* invece permette di visualizzare il grafico delle ampiezze o *tempo di volo* del segnale in corrispondenza dei punti acquisiti lungo una linea di scansione. Il *C-scan* è una sorta di estensione nell'intero piano di scansione del *B-scan*, attraverso il quale, con opportuni *software*, è possibile ottenere una visualizzazione tridimensionale delle anomalie, avendo trasformato tempi di volo in spessori. Questo tipo di analisi quindi permette di ottenere una stima delle dimensioni delle anomalie nonché di posizionarle spazialmente nel campione.

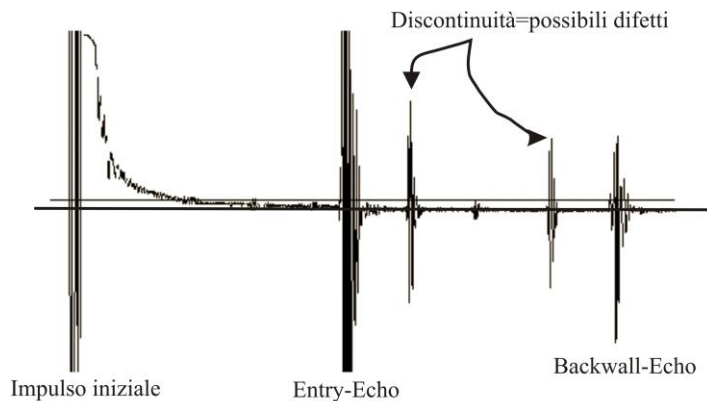


Figura 3-17 Esempio di un segnale A-scan

Per la valutazione della qualità di compattazione dei laminati SRPM a base di PA6 sono state condotte analisi ultrasoniche C-scan e A-scan con l'utilizzo di uno strumento dal nome Ultra Sound Multi2000 Pocket 16x64 della M2M equipaggiato con una sonda lineare phased array con frequenza di 5MHz. Il principale vantaggio delle sonde phased-array risiede nella possibilità di variare non solo la profondità ed il numero dei fuochi, come per le altre sonde elettroniche, ma anche l'angolo di incidenza del fascio senza dover modificare la posizione della sonda. In questo modo è possibile semplificare l'ispezione per componenti con forme complesse. La scelta di una sonda a bassa frequenza ($f = 5\text{MHz}$) è giustificata da un'importante riduzione dell'attenuazione del segnale e da una misurazione più efficiente [63].

3.2.8 Prove di impatto a bassa velocità (caduta del dardo)

L'individuazione delle proprietà che influenzano direttamente il comportamento all'impatto dei materiali compositi costituisce un argomento di grande interesse. È questo infatti un primo passo importante da compiere per lo sviluppo di nuove configurazioni e per la progettazione di strutture più resistenti. La resistenza all'impatto migliora utilizzando fibre ad elevata deformazione a rottura e resine più tenaci.

Sono numerosi gli studi circa le prove ad impatto a bassa velocità che hanno messo in evidenza la maggiore resistenza all'impatto dei laminati in tessuto rispetto a quelli in fibra unidirezionale [64-65]. I meccanismi di danneggiamento che si verificano nel composito durante l'impatto sono in genere la delaminazione, l'indentazione della matrice, la rottura delle fibre e la perforazione (*Figura 3.18*). Ciascun

meccanismo di danneggiamento è più o meno evidente ad una certa soglia di energia di impatto ed in genere il danno si manifesta come una combinazione di più meccanismi contemporaneamente [66]. I compositi in tessuto $0^\circ/90^\circ$ presentano rispetto alle altre configurazioni di rinforzo, una migliore resistenza alla delaminazione ed un maggiore indice di duttilità. Sono quindi capaci di assorbire, dopo la rottura delle prime fibre, una più alta aliquota di energia durante fenomeni d'impatto [65]. Inoltre, essi offrono una migliore resistenza post-impatto se confrontati con laminati aventi altre configurazioni di rinforzo.

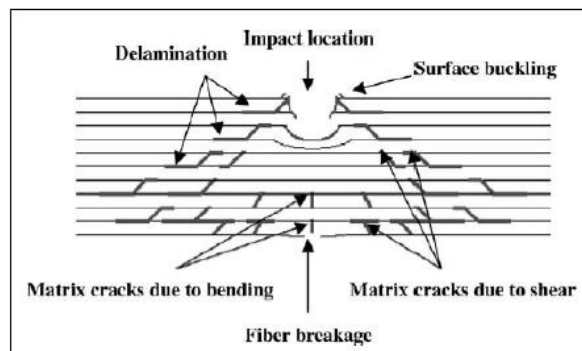


Figura 3-18 Tipologie di danno dovute all'impatto

La *Figura 3.19* mostra una tipica curva carico-deformazione ricavata da una prova di impatto con caduta di dardo eseguita su un provino della presente sperimentazione. Analizzando la curva, notiamo un tratto iniziale in cui sono evidenti delle perturbazioni dinamiche dovute prevalentemente alle vibrazioni proprie del sistema percussore-provino. Questi disturbi sono di piccola intensità e breve durata.

La prima tipologia di danno che si verifica in un laminato sottoposto ad una prova ad impatto è in genere la rottura della matrice (nel grafico, “first crack”) o la delaminazione [68]. In letteratura [67] c'è anche chi definisce due soglie di carico in cui si verificano i primi danni: la prima caduta di carico si ha in corrispondenza del cedimento della matrice, la seconda si ha in corrispondenza del cedimento della prima lamina. Alcuni ricercatori [69] hanno sottolineato che il tipo di rottura della matrice che ha luogo nei laminati sottoposti ad impatto, è fortemente influenzato dallo spessore del laminato. In particolare, per provini lunghi e sottili, le fratture normali nelle lamine inferiori si verificano a causa dell'eccessiva deflessione che subiscono i provini (*Figura*, “Matrix cracks due to bending”), mentre provini corti e spessi, risultano più rigidi e, per questo motivo, la maggiore entità della forza di contatto che si genera induce un maggior numero di crack trasversali di shear al di sotto dell'impattatore e nelle lamine superiori (*Figura*, “Matrix cracks due to shear”). Dopo aver raggiunto un massimo (*Figura*, “peak force”), si nota un improvviso calo della forza (“penetration: unloading section”) a causa di una momentanea perdita di contatto tra il provino ed il dardo, dovuta alla rottura delle

fibre: il percussore attraversa lo spessore del provino incontrando e vincendo la resistenza del rinforzo delle diverse lamine, fino ad oltrepassarlo completamente. Infine, il tratto terminale della curva mostra le ultime interazioni tra percussore e provino ed in particolare l'attrito che nasce tra i due dopo la perforazione del provino. L'aliquota di energia relativa a quest'ultima fase dell'impatto non va considerata nel computo complessivo dell'energia assorbita dal composito, E_a [70] (Figura 3.20).

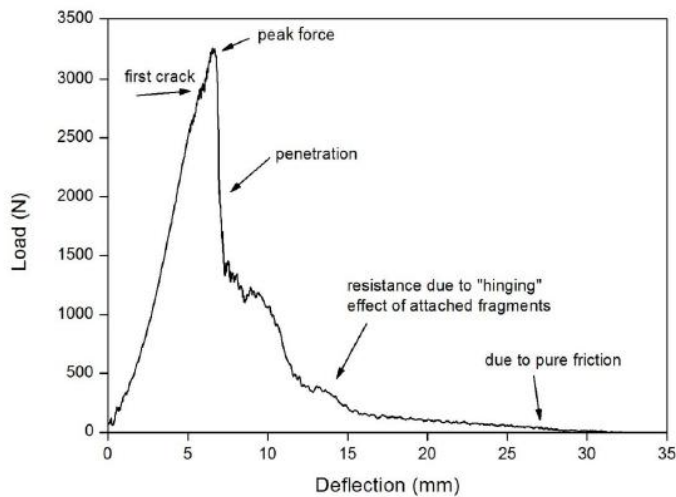


Figura 3-19 Tipica curva Load-Deflection

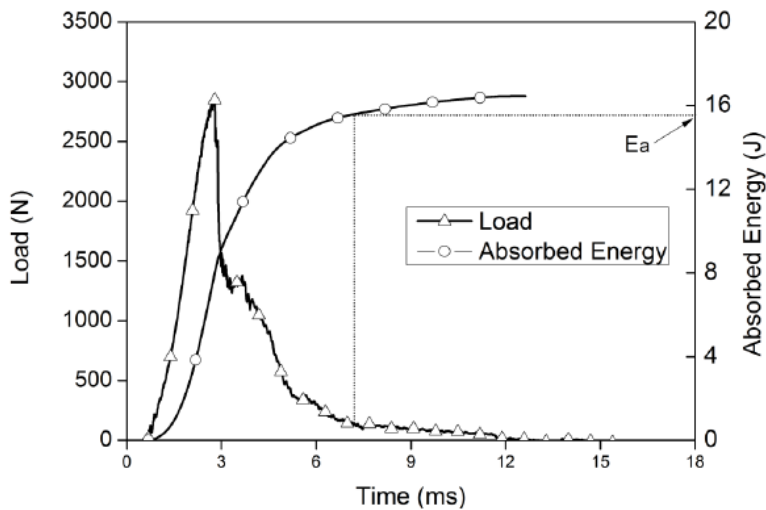


Figura 3-20 Valutazione dell'energia assorbita nel caso di perforazione

Le prove ad impatto sono state condotte con una macchina di prova CEAST, modello “Fractovis Plus” a completa perforazione per ottenere e studiare l'intera curva di carico. Da quest'ultima è stato possibile sia conoscere l'energia di perforazione, sia i valori di energia diversi in corrispondenza dei caratteristici punti legati al danno, necessari per i test di indentazione. I campioni, di geometria quadrata, 60x60 mm, sono stati posizionati su un supporto d'acciaio a forma di anello, con diametro interno di 40 mm e caricati centralmente da un percussore cilindrico a testa emisferica con un diametro di 19,8 mm. La massa d'impatto di 3.6 Kg, combinata all'altezza di caduta del dardo, ha permesso di ottenere la perforazione del materiale. L'indice di duttilità (DI), che rappresenta la capacità dei materiali analizzati a reagire in maniera duttile alla fase di perforazione, è stato calcolato in accordo con la seguente espressione:

$$DI = \frac{E_{tot} - E_{peak}}{E_{peak}} \quad Eq\ 7$$

Dove E_{tot} è rappresentata dall'area totale sotto la curva carico-deflessione ed è anche chiamata energia di perforazione, e E_{peak} è l'area sotto la curva fino al punto in cui la forza raggiunge il suo valore di picco.

3.2.9 Analisi Dinamico-Meccanica (DMA)

Una maniera di misurare le proprietà viscoelastiche dei materiali consiste nel sottoporre il campione ad oscillazioni forzate non risonanti. Uno strumento impiegato in questo tipo di analisi è l'*analizzatore dinamico-meccanico DMA* corredato di un dispositivo per il controllo dell'analisi termica e di un computer predisposto per la gestione degli strumenti e l'elaborazione dei dati. L'analizzatore DMA è costituito essenzialmente da cinque componenti:

- il portacampione, la cui geometria dipende dalla tecnica di sollecitazione utilizzata
- un dispositivo, costituito da un'asta opportunamente sagomata
- un rivelatore di spostamento dell'asta ad alta sensibilità (LVDT, *Linear Voltage Differential Transformer*)
- un motore lineare per la generazione della forza di sollecitazione
- una fornace.

Il dispositivo LVDT è il sistema di rivelazione del DMA che rivela ogni variazione del comportamento meccanico del campione. Esso garantisce alta sensibilità in un vasto intervallo dinamico. Il motore lineare permette un controllo preciso di tutti gli sforzi applicati al materiale. La fornace impiegata costituisce l'ambiente che ospita il campione durante l'analisi. La sua massa è relativamente piccola allo scopo di assicurare una risposta veloce alle variazioni di temperatura richieste. L'ambiente che circonda il campione è depurato con azoto gassoso per migliorare il risultato dell'analisi. Il DMA può essere usato per la misura di numerosi parametri meccanici. I metodi di analisi maggiormente considerati sono:

- *Temperature scan mode*, la temperatura viene programmata mentre la frequenza e lo stress sono tenuti fissati; il comportamento reologico viene studiato in funzione della temperatura (o del tempo, se vale il principio di equivalenza tempo-temperatura) registrando $\dot{\epsilon}$. Ciò consente di investigare i cambiamenti dello strain e di $\tan \delta$ numerosi meccanismi di rilassamento nell'intervallo di temperatura da 103 K a 1273 K.
- *Frequency scan mode*, la frequenza di oscillazione è variata in un intervallo che si estende da 10^{-2} Hz a 100 Hz. Le curve isoterme così ottenute consentono l'eventuale ricostruzione di *master curve*.
- *Stress scan mode*, vengono fatti variare linearmente nel tempo stress statico e dinamico. Temperatura e frequenza sono invece mantenute ad un valore fissato.

E' possibile poi scegliere più di un sistema di misura semplicemente cambiando la testa dello strumento, ossia montando sulla parte terminale dell'asta un diverso equipaggiamento, come mostrato in *figura 3.21*. La forma della testa determina il modo di sollecitazione:

- elongazionale
- flessione
- di taglio
- compressivo.

A seconda della geometria del campione, delle sue applicazioni e del suo presunto modulo elastico si può scegliere la geometria di sollecitazione più idonea.

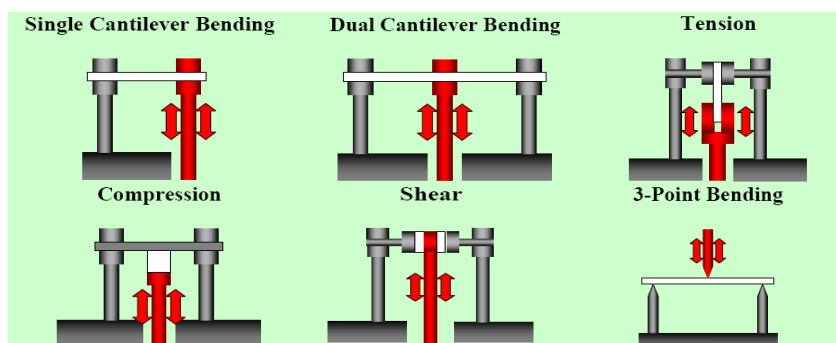


Figura 3-21 Possibili geometrie di sollecitazione dell'analizzatore dinamico-meccanico

Una proprietà fondamentale dei materiali polimerici, che regola il loro comportamento meccanico, è la *viscoelasticità*. I materiali viscoelastici hanno un comportamento intermedio tra quello di un solido elastico e di un liquido viscoso. Quando un materiale polimerico subisce una (piccola) deformazione impiega del tempo per adattarsi, così come quando cessa l'azione esterna esso impiega del tempo per ritornare allo stato iniziale o, comunque, ad uno stato vicino a quello iniziale se la deformazione non è totalmente reversibile. E' intuitivo che la rapidità con cui il materiale risponde alle sollecitazioni esterne è legata, in ultima analisi, alla mobilità molecolare. Per tali fenomeni è, quindi, necessario definire un *tempo di rilassamento* da associare ad ogni specifico fenomeno di deformazione, legato in qualche modo alla temperatura.

Per analizzare un fenomeno di rilassamento è indifferente inviare sul campione una sollecitazione periodica di frequenza variabile a temperatura costante oppure tenere costante la frequenza di sollecitazione e variare la temperatura. Esperimenti condotti ad alte temperature e tempi brevi danno effetti corrispondenti a esperimenti fatti a temperature basse e tempi lunghi (*equivalenza tempo-temperatura*).

Con lo studio della dipendenza delle proprietà dinamico-meccaniche dalla frequenza e dalla temperatura è possibile correlare i picchi del modulo di perdita E'' e del fattore di dissipazione $\tan \delta$ (E''/E') a particolari tipi di moti molecolari. I picchi possono essere considerati come effetti della risonanza che si verifica tra la frequenza propria di un certo moto molecolare, che è spontaneamente attivo alla temperatura di misura, e la frequenza della sollecitazione esterna imposta. I picchi di risonanza sono particolarmente evidenti alla T_g (temperatura di transizione vetrosa), quando diventa possibile, facendo salire la temperatura, il moto cooperativo rotazionale di tratti di catena lunghi diverse unità monomeriche, grazie anche al rilevante volume libero disponibile in queste condizioni. Le misure dinamico-

meccaniche sono sensibili anche a moti molecolari diversi da quelli propri della T_g come rotazioni di gruppi laterali o di corti tratti di catena. Questi ultimi movimenti danno luogo a transizioni dette secondarie.

Poiché non è pratico operare a frequenze molto diverse, si preferisce operare ad una sola frequenza variando la temperatura; così si evidenziano le temperature a cui i vari moti molecolari entrano in risonanza con la frequenza imposta dallo strumento.

In questo studio sono state condotte misurazioni dinamico meccaniche in una configurazione *three-point bending* con un strumento DMA Tritec 2000 (Triton Technology) sui campioni di SRPM di dimensioni 50mm*10mm*s, dove s varia in funzione della tipologia di tessuto e del numero di strati utilizzati, e sui materiali di riferimento con dimensioni 50mm*10mm*2.70mm. Le prove sono state effettuate in un intervallo di temperature da -10°C a 140°C, a 1, 50 e 100 Hz di frequenza ed utilizzando una velocità di riscaldamento di 3 C°/min. Lo span è stato fatto variare in funzione dello spessore di ogni campione analizzato in modo da mantenere costante e pari a 14 il rapporto span-spessore, come raccomandato dalla norma ASTM D5023-15.

Risultati e discussione

La discussione dei risultati verrà suddivisa in due capitoli in funzione dell'attività svolta durante il dottorato. In primo luogo l'attenzione è stata focalizzata sulle modalità di realizzazione di sistemi self reinforced a partire da tessuti a base PA6 e sull'ottimizzazione del processo di *hot compaction*. La caratterizzazione termica, meccanica e morfologica di tali sistemi è stata condotta insieme con la valutazione dell'effetto del numero di strati utilizzati per il loro ottenimento sulle proprietà finali. Considerati i risultati positivi ottenuti per tali sistemi, la seconda parte dell'attività sperimentale del dottorato è proseguita in due direzioni. In primo luogo si è cercato di realizzare con lo stesso processo sistemi autorinforzati simili a base di poliammide 6,6, partendo quindi da un tessuto tecnico ad alte prestazioni composto esclusivamente da fibre di tale materiale. In quest'ambito è stato condotto, inoltre, uno studio sull'influenza della velocità di raffreddamento, utilizzata nel processo di *hot compaction*, sulle proprietà finali dei compositi ottenuti. Parallelamente a questa attività è stata eseguita una valutazione in merito all'applicabilità di questa tipologia di sistemi in sostituzione di materiali che ad oggi vengono utilizzati in applicazioni semi-strutturali in diversi settori, tra cui quello automobilistico. Per questo, ulteriori confronti sono stati effettuati considerando, in ciascun caso, anche poliammidi della stessa famiglia ma caricate con 30% di fibre di vetro, già utilizzate in questo campo di applicazione.

Capitolo 4 **Sistemi a base di PA6**

4.1 Introduzione

L'interesse della ricerca è stato focalizzato su laminati ottenuti per sovrapposizione di 24, 30 e 36 strati di tessuti commerciali di colore giallo e rosso qui codificati come Y_{iq} e R_{iq} rispettivamente. Tutti i campioni sono stati consolidati mediante compressione in condizioni di temperature e pressione opportunamente selezionate alla luce di indagini termiche preliminari ed esperienze pregresse rispettivamente. I laminati così ottenuti sono stati sistematicamente confrontati in termini di proprietà termiche, meccaniche a flessione in condizioni sia statiche che dinamiche, comportamento all'impatto sia ad alta (Charpy) che a bassa velocità (caduta del dardo) e caratteristiche morfologiche delle sezioni di frattura, considerando come riferimento placche di una resina PA6 commerciale, già impiegata in applicazioni automotive, anche rinforzata con fibre di vetro. Per questi ultimi sistemi le resine impiegate sono state acquistate dalla Lanxess (Cologne, Germany) con il nome commerciale Durethan B30S e Durethan BKV 30. In tutti i casi, le materie pure, sia i tessuti che le resine commerciali sono state preliminarmente essiccate prima della fase di *hot compaction* o semplice formatura per compressione al fine di alleviare eventuali fenomeni degradativi termo-meccanici particolarmente favoriti in presenza di umidità. Le placche prodotte sono di seguito indicate con il codice (Y,R)N, dove Y e R si riferiscono al tessuto di partenza mentre N indica il numero di strati sovrapposti per l'ottenimento di ciascuno di essi.

4.2 Contenuto di vuoti

Le prestazioni di strutture composite dipendono da una serie di fattori. In questo contesto un ruolo chiave è ragionevolmente ricoperto dal contenuto di vuoti che preferibilmente deve rimanere al di sotto di una certa soglia. In *tabella 4.1* sono raccolti i dati di spessore e contenuto percentuale di vuoti per ciascun laminato prodotto.

<i>Campione</i>	<i>Spessore (mm)</i>	<i>Contenuto di vuoti (%)</i>
PA6	2.70	N.A.
PA6 + 30% FV	2.70	N.A.
Y 24	2.10	1.50
Y 30	2.50	1.32
Y 36	2.70	1.19
R 24	1.40	2.43
R 30	1.50	3.11
R 36	1.60	1.08

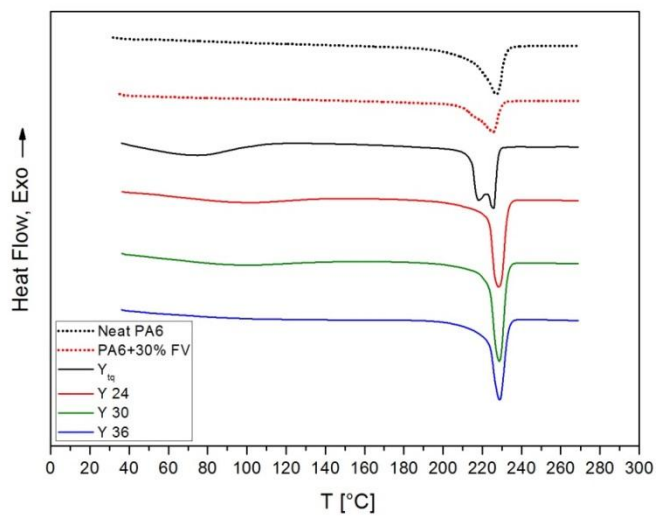
Tabella 4-1 Proprietà dei compositi Y(N) e dei materiali di riferimento

E' evidente che la percentuale di vuoti supera leggermente il 3 % solo nel caso del composito R 30. Tale valore è spesso individuato in letteratura come soglia limite affinché le proprietà macroscopiche del composito non vengano influenzate significativamente dalla presenza di tali difetti [71].

4.3 Analisi termiche

In *figura 4.1* e *4.2* sono mostrati i termogrammi relativi al primo e al secondo stadio di riscaldamento rispettivamente dei tessuti di partenza, dei laminati SRPM analizzati e dei materiali di riferimento in PA 6 .

a)



b)

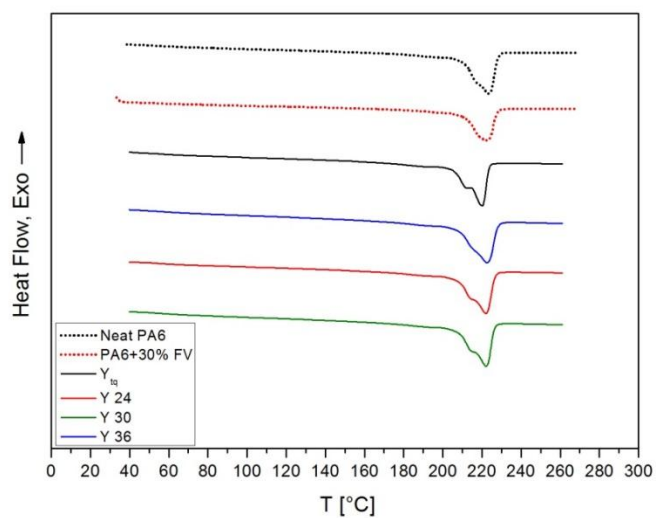
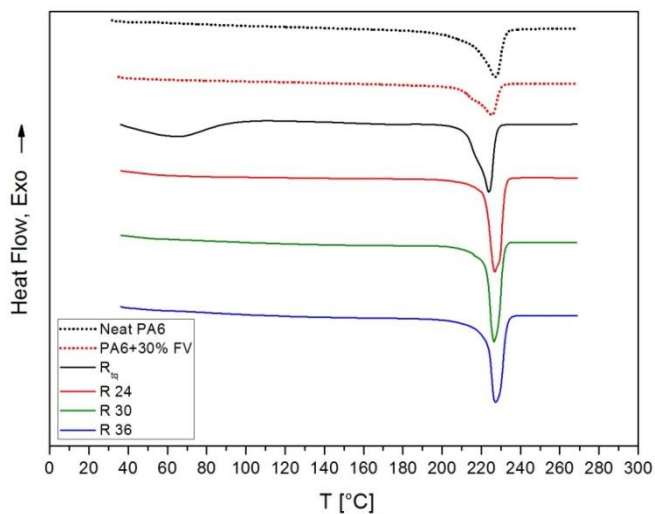


Figura 4-1 Termogramma del I stadio (a) e II stadio (b) in riscaldamento del tessuto Y_{iq} , i compositi Y24, Y30 e Y36 e dei riferimenti in PA6

a)



b)

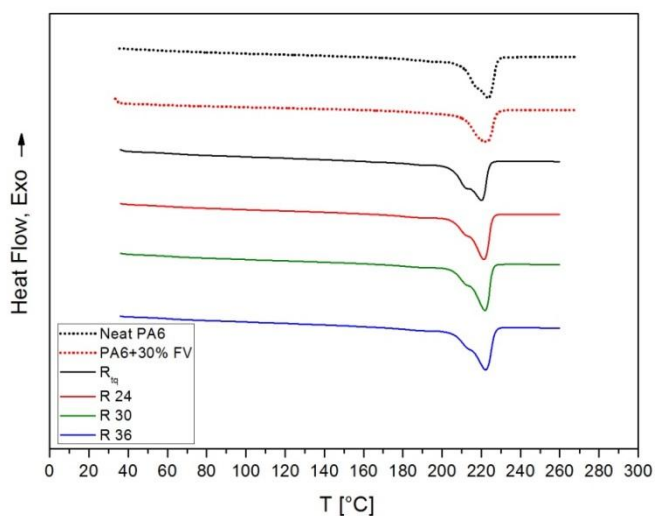


Figura 4-2 Termogramma del I stadio (a) e del II stadio (b) in riscaldamento del tessuto R_{tq} , i compositi R24, R30 e R36 e dei riferimenti in PA6

In merito alla prima scansione in riscaldamento, come già analizzato durante le verifiche pre-processo, i tessuti Y_{tq} e R_{tq} mostrano entrambi un picco di fusione asimmetrico. In particolare per il tessuto Y_{tq} il segnale è diviso in due sub-segnali a

temperature differenti, mentre per il tessuto R_{iq} è evidente la presenza di una spalla alla sinistra del segnale principale. L'esistenza del doppio segnale di fusione, ampiamente riportata in letteratura per i poliesteri e nelle poliammidi, è generalmente attribuita alla fusione e alla ricristallizzazione di cristalli sottili e instabili durante la scansione calorimetrica [72-73]. Inoltre, nel caso specifico, le fibre poliammidiche potrebbero mostrare la presenza di strutture cristalline di forma γ meno stabili termodinamicamente e responsabili della scissione del segnale endotermico principale, a causa del noto polimorfismo di cui è caratterizzato tale materiale [74-75]. La scomparsa di quest' effetto nel caso dei compositi, in cui è visibile un picco quasi simmetrico, potrebbe essere legata alla fusione selettiva durante il processo di cristalli di tipo γ che, nella successiva fase di raffreddamento, cristallizzano nella forma più stabile α , generando un singolo segnale simmetrico alla T_m tipica della suddetta forma cristallina. Questo fenomeno si riscontra in tutte e tre le configurazioni dei compositi realizzati e indipendentemente dal tessuto di partenza, Y_{iq} e R_{iq} . Tale ragionamento è supportato dall'ipotesi che i cristalli bassofondenti di tipo γ risiedano principalmente in prossimità della superficie esterna delle singole fibre polimeriche a causa delle dinamiche di processo per l'ottenimento delle fibre stesse e per effetti legati proprio all'intrinseco polimorfismo della poliammide 6. Infatti, raffreddamenti più rapidi presumibili in corrispondenza della superficie delle fibre nel processo di stiramento da fuso, possono favorire una maggiore formazione di cristalli di tipo γ in quelle zone. Per quanto riguarda la temperatura di cristallizzazione, si assiste ad un leggero incremento di tale parametro all'aumentare del numero di strati costituenti il composito come mostrato in *tabella 4.2*.

<i>Campione</i>	$T_f^{I run}$ (°C)	$\Delta H_f^{I run}$ (J/g)	$T_f^{II run}$ (°C)	$\Delta H_f^{II run}$ (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
PA6	227.2	66.4	223.6	58.2	189.2	61.4
PA6+30% FV	225.5	43.2	222.0	45.5	191	46.2
Y_{tq}	218.4/225.6	72.2	220.2	53.2	183.5	58.6
Y 24	228.3	78.9	222.1	58.3	185.8	59.9
Y 30	228.6	80.1	222.2	60.2	186.2	60.9
Y 36	228.9	83.3	222.6	61.3	185.7	64.4
R_{tq}	223.9	61.7	220.1	54.5	185.2	61.5
R 24	226.9	78.8	221.4	57.7	181.0	60.8
R 30	226.5	78.5	221.9	57.5	181.3	62.3
R 36	227.3	81.2	222.1	57.5	182.4	61.4

Tabella 4-2 Parametri calorimetrici dei sistemi Y(N), R(N) e dei materiali di riferimento

Le entalpie di fusione e di cristallizzazione dei tessuti di partenza valutate nel primo stadio di riscaldamento e nel raffreddamento, risultano inferiori a quelle dei relativi compositi ottenuti per *hot compaction*. Questo risultato può essere giustificato ipotizzando la fusione di cristalli durante il processo, che successivamente, in fase di cristallizzazione, formano strutture con un più alto grado di perfezione e che dunque richiedono energie maggiori per la loro fusione. Un'altra spiegazione a questo fenomeno deriva dall'ipotesi che il core residuo e orientato delle fibre possa agire come agente nucleante e favorire la crescita di strutture cristalline nella matrice che si sta formando a partire dalla frazione di fibra fusa [76].

Il secondo stadio di riscaldamento conferma l'analisi effettuata (vedi *figura 4.2b*), i materiali hanno perso la storia termica, le entalpie di fusione non sono significativamente differenti tra tessuti e compositi e i picchi di fusione hanno asimmetrie simili con la presenza di un segnale leggermente slargato a temperature inferiori a quella di picco.

4.4 Misurazione della frazione di fibra fusa

La misurazione della frazione di fibra fusa è stata effettuata sulle immagini SEM dei tessuti e quelle delle superfici di frattura dei compositi. Le fibre sono state misurate manualmente ed è stata calcolata la media e la deviazione standard sulle misure dei diametri. In *figura 4.3* sono riportate immagini indicative della procedura di valutazione del diametro delle fibre. In particolare le immagini si riferiscono al tessuto Y_{iq} e al composito Y 36, ma lo stesso metodo è stato utilizzato per le misurazioni delle fibre del tessuto R_{iq} e di tutti i sistemi compositi realizzati.

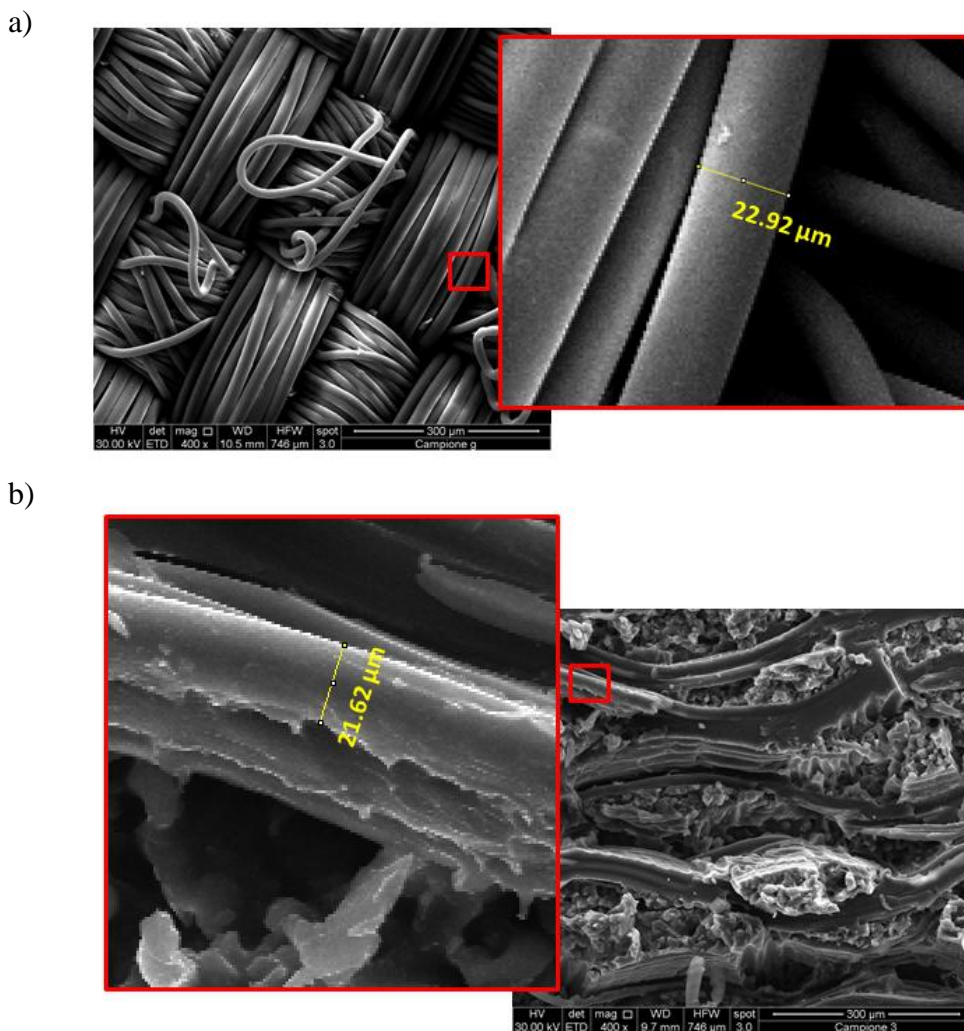


Figura 4-3 Metodo di misurazione dei diametri delle fibre nei tessuti e nei relativi compositi (i valori numerici riportati sono i valori medi di più misurazioni a titolo esemplificativo)

In *tabella 4.3* si riportano i valori dei diametri medi delle fibre e le riduzioni percentuali rispetto ai tessuti di partenza ($Y_{tq} = 22.92 \mu m$; $R_{tq} = 13.14 \mu m$) per tutte le tipologie di compositi PA6 self reinforced realizzati.

<i>Campione</i>	<i>Diametro medio fibra (μm)</i>	<i>riduzione (%)</i>
Y 24	21.35	6.8
Y 30	21.45	6.4
Y 36	21.62	5.6
R 24	11.96	8.9
R 30	12.02	8.4
R 36	12.48	4.9

Tabella 4-3 Valori misurati dei diametri delle fibre nei compositi Y(N) e R(N)

Dai dati in tabella si nota una riduzione percentuale del diametro delle fibre dei compositi che decresce progressivamente all'aumentare del numero di strati di tessuto utilizzati per l'ottenimento dei sistemi compositi SRPM. Questo andamento è intuitivo dal momento che le condizioni e i parametri di processo utilizzati per l'ottenimento dei compositi sono rimasti invariati a prescindere dallo spessore previsto e dal numero di strati utilizzati. Una diminuzione meno netta del diametro delle fibre implica la presenza di una maggiore percentuale in volume di rinforzo nel laminato, viceversa, riduzioni maggiori comportano un quantitativo di matrice superiore nel sistema finale. Tuttavia la stima della percentuale di fibre e quindi di rinforzo nel composito finale può essere fatta esclusivamente su scala qualitativa a causa del fatto che le misurazioni sono state effettuate su un campione di fibre affetto da una rilevante variabilità nelle dimensioni del diametro dovuta essenzialmente alla loro posizione lungo l'asse dello spessore, comportamento che si accentua nel caso dei sistemi compositi realizzati con 36 strati. Inoltre tutte le misurazioni sui compositi SRPM sono state effettuate su fibre orientate in un'unica direzione di rinforzo.

4.4 Caratterizzazione meccanica

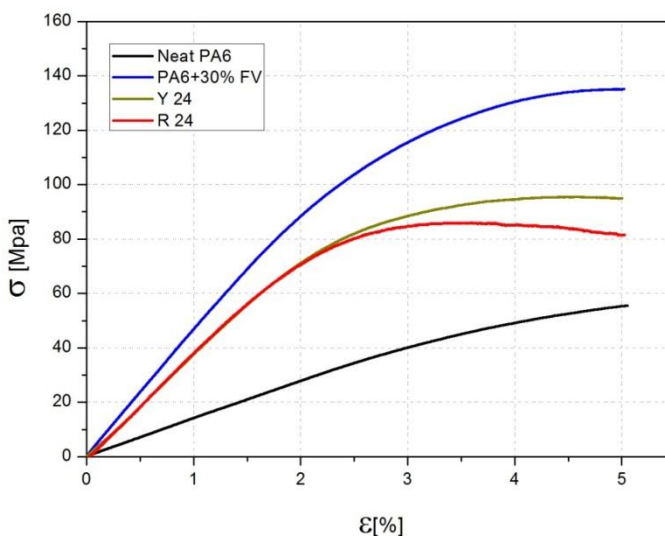
È noto che la risposta meccanica di un sistema polimerico rinforzato con fibre continue dipende fortemente dalla direzione di sollecitazione, dal contenuto di rinforzo, dalle proprietà dei costituenti e dalle interazioni tra essi. Le proprietà finali del sistema sono influenzate da due fattori: un effetto di rinforzo, determinato dalla presenza di elementi con prestazioni meccaniche maggiori, e dalla ridotta possibilità di deformazione della matrice all'interfaccia con gli stessi; un effetto di indebolimento, legato invece, alla presenza dei eventuali difetti, in quanto questi possono fungere da siti di concentrazione degli sforzi.

I sistemi a base poliammidica preparati, sono stati caratterizzati sia mediante prove ad alta velocità di deformazione, prova ad impatto Charpy, che prove a bassa velocità di deformazione, prove a flessione.

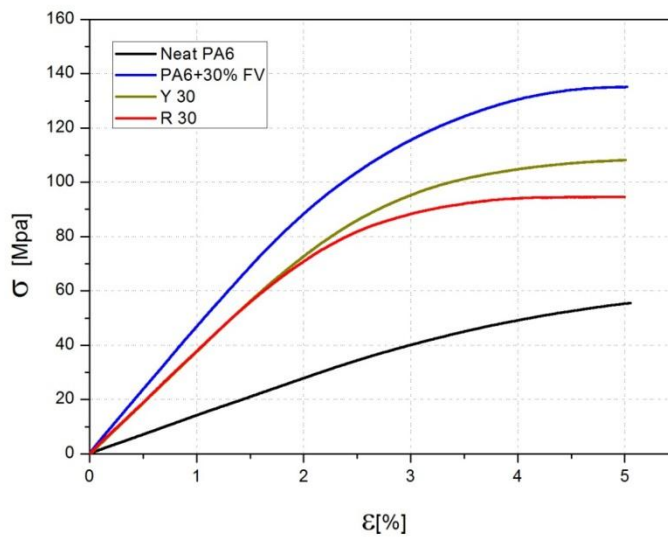
4.4.1 Prove a flessione statiche

La *Figura 4.4* riporta le curve Sforzo - deformazione per la caratterizzazione a flessione statica dei compositi realizzati nelle tre configurazioni 24, 30 e 36 strati, confrontati a parità di strati utilizzati e con i materiali di riferimento in PA6. In accordo con la normativa di riferimento (ASTM D 790-10), lo sforzo massimo è stato valutato in corrispondenza di una deformazione del 5 %.

a)



b)



c)

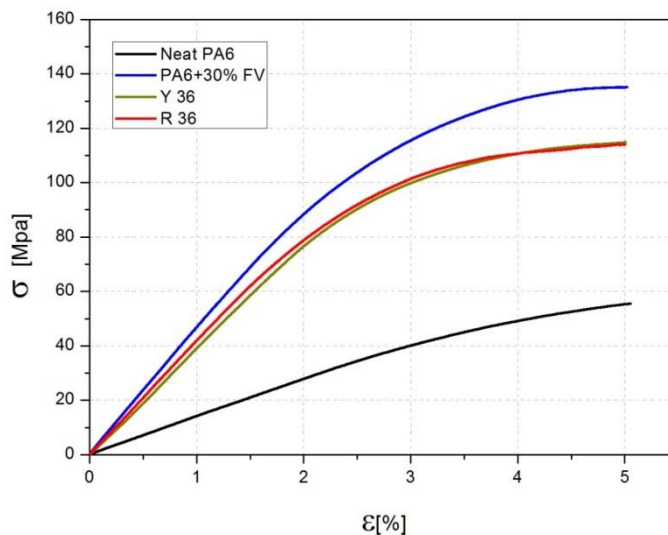


Figura 4-4 Curve sforzo-deformazione dei compositi analizzati nelle tre configurazioni confrontati con i riferimenti in PA6

Dalle curve riportate, risulta evidente che i compositi offrono delle prestazioni a flessione maggiori della resina isotropa di riferimento. Questo risultato è stato ottenuto per tutti i compositi analizzati, in una delle due direzioni del rinforzo (0° - 90°), indipendentemente dal numero di strati di tessuto utilizzati per il loro

ottenimento, o almeno nelle configurazioni analizzate in questo lavoro. In *tabella 4.4* sono riportati i valori del modulo a flessione e della resistenza a flessione per tutti i compositi SRPM e dei riferimenti in PA6.

<i>Campione</i>	E_f (MPa)	σ_f (MPa)	E_f^* (MPa*cm ³ /g)	σ_f^* (MPa*cm ³ /g)
PA6	1418 ± 77	55.5 ± 4.2	1243 ± 67.5	48.2 ± 3.6
PA6+ 30 % FV	5098 ± 265	136 ± 7.9	3704 ± 193.8	98.8 ± 5.7
Y 24	3906 ± 174	96.7 ± 2.9	3426 ± 152.6	85.1 ± 2.5
Y 30	3981 ± 246	106.1 ± 4.2	3492 ± 215.7	92.9 ± 3.7
Y 36	4012 ± 299	114.6 ± 7.4	3519 ± 262.0	100 ± 6.5
R 24	3984 ± 246	83.0 ± 8.7	3494 ± 215.7	72.8 ± 7.6
R 30	4013 ± 301	92.6 ± 4.2	3520 ± 264.0	80.7 ± 3.7
R 36	4353 ± 114	113.6 ± 8.5	3822 ± 100.0	99.1 ± 7.4

Tabella 4-4 Modulo a flessione e resistenza a flessione dei compositi Y(N), R(N) e dei materiali di riferimento

La prima considerazione è relativa al fatto che entrambi i parametri a flessione crescono all'aumentare del numero di strati di tessuto. Questo comportamento conferma le misurazioni condotte sulle riduzioni dei diametri e le relative valutazioni qualitative sul contenuto di rinforzo. Infatti percentuali volumetriche di rinforzo maggiori, in assenza di rilevanti difetti dovuti all'eventuale imperfetto incollaggio tra le lamine o ad una inadeguata impregnazione delle fibre, (limitata frazione di fibra fusa durante il processo di *hot compaction*), implicano risposte a flessione superiori in accordo con i principi alla base della risposta meccanica dei compositi fibrorinforzati.

Evidentemente, i risultati dimostrano che i sistemi costituiti esclusivamente da fibre di PA6 offrono, a parità di strati di tessuto sovrapposti, prestazioni a flessione superiori a quelle offerte dai sistemi ibridi. In ogni caso il comportamento a

flessione degli SRPM risulta essere intermedio tra quello esibito dai sistemi di riferimento a base di resine PA6 e PA6 rinforzato con 30% di FV.

Tuttavia se ad essere confrontati sono gli stessi parametri, ma specifici, cioè quindi rapportati alla densità del materiale costituente, non è possibile arrivare alle stesse conclusioni per tutti i sistemi, in termini di modulo, e per i sistemi costituiti dal numero più alto di strati e che presentano una percentuale di rinforzo maggiore al loro interno, Y36 e R36, in termini di resistenza. Infatti la densità relativamente alta delle fibre di vetro comporta un incremento della densità complessiva del sistema PA6+30%FV, che si attesta sui 1.360 g/cm^3 , contro la densità teorica della poliammide 6 di 1.14 g/cm^3 , unico costituente dei sistemi Y e costituente principale (99%) dei sistemi R. Tutto questo fa in modo che le differenze nei valori di modulo a flessione specifico e resistenza a flessione specifica dei sistemi messi a confronto, come mostrato in *tabella 4.4* cadano all'interno della variabilità dei risultati derivanti dalle singole prove effettuate per ogni tipologia di materiale caratterizzato.

4.4.2 Prove ad impatto Charpy

Un composito fibro-rinforzato ha tre costituenti fondamentali: le fibre, la matrice e la regione interfacciale responsabile del legame tra i due. Le modalità in cui il materiale si deforma e si frattura dipendono dalle proprietà chimiche e meccaniche di questi tre costituenti. Analisi morfologiche dettagliate assistite da microscopi ottici e elettronici hanno individuato diversi meccanismi di frattura per i compositi fibrorinforzati [77-78]. Questi includono la delaminazione, la frattura della matrice interlaminare, la rottura longitudinale della matrice, la separazione di fibre e matrice lungo l'asse delle fibre (debonding), lo sfilamento delle fibre (pull out) e la frattura delle fibre. Generalmente le modalità di frattura che coinvolgono esclusivamente la rottura della matrice o della regione interfacciale portano ad energie di frattura relativamente basse. Viceversa, rotture delle fibre hanno come conseguenza una dissipazione energetica maggiore.

Mediante la prova ad impatto su campioni intagliati, si è valutata quindi la resistenza del materiale alla frattura, attraverso la determinazione dell'energia necessaria alla propagazione del crack. Inoltre, si è calcolato il fattore di intensificazione degli sforzi (K_c) per i compositi realizzati e per il riferimento PA6 puro. La prova ad impatto, essendo ad alta velocità di deformazione, ha permesso inoltre di valutare anche l'adesione tra il rinforzo e la matrice e le conseguenze sulle proprietà finali del composito.

I risultati delle prove ad Impatto sono riportati in *Tabella 4.5*.

<i>Campione</i>	K_c [MN/m ^{3/2}]	G_c [KJ/m ²]	K_c^2/G_c [MPa]
PA6	6.39 ± 0.27	13.96 ± 0.78	2925
PA6+ 30 % FV	6.69 ± 0.18	8.74 ± 0.77	5120
Y 24	7.26 ± 0.40	21.44 ± 2.49	2458
Y 30	5.57 ± 0.60	11.46 ± 1.88	2707
Y 36	5.53 ± 0.87	9.93 ± 1.74	3080
R 24	6.87 ± 0.04	15.70 ± 2.99	3060
R 30	5.23 ± 0.25	8.91 ± 0.36	3070
R 36	9.27 ± 0.99	27.10 ± 4.91	3171

Tabella 4-5 Parametri ad impatto dei compositi Y(N), R(N) analizzati e dei riferimenti in PA6

Considerato che lo spessore dei campioni di riferimento è pari a quello del composito Y 36 , mentre tutti gli altri campioni risultano più sottili, non è stato possibile concludere dall'analisi effettuata che i sistemi compositi SRPM risultino più tenaci del materiale di riferimento. Tuttavia, per i sistemi ottenuti a partire dal tessuto Y_{tq}, si nota una diminuzione monotona del fattore di intensificazione degli sforzi (K_c) e della velocità critica di rilascio dell'energia (G_c) all'aumentare del numero di strati e di conseguenza all'aumentare dello spessore dei compositi. Questo comportamento può essere dovuto all'incremento di rinforzo, valutato qualitativamente, passando da 24 a 36 strati , che trova una diretta conseguenza nella riduzione di tenacità dei materiali stessi . Nel caso dei compositi realizzati con il tessuto R_{tq} si assiste allo stesso comportamento, ma limitatamente alle configurazioni con minore spessore: R24 e R30. Questi due campioni seguono l'andamento descritto per i compositi Y ma con valori di K_c e G_c inferiori. Studi in letteratura spiegano la dipendenza di meccanismi relativi alle modalità di frattura, come ad esempio lo sfilamento delle fibre, dal diametro delle fibre stesse [79]. In particolare è descritta la diretta proporzionalità tra l'energia dissipata durante la frattura per il verificarsi di tale meccanismo e l'incremento del diametro delle fibre presenti nel composito. Nel nostro caso, questo ragionamento potrebbe trovare un riscontro nelle differenze tra i valori di K_c e G_c dei compositi R(N) e Y(N), che

qualitativamente seguono lo stesso andamento al crescere del numero di strati ma a causa delle dimensioni differenti dei diametri delle fibre nei tessuti di partenza esibiscono tenacità e energie a rottura quantitativamente differenti. L'inversione di tendenza che si concretizza per i sistemi R36 può trovare una logica spiegazione nel verificarsi con maggiore frequenza, di meccanismi di frattura caratterizzati da un maggior assorbimento energetico durante la propagazione della cricca, confermati successivamente anche dalle osservazioni morfologiche. Infatti, è presumibile assumere che a causa dell'incremento di spessore dei campioni, le condizioni del processo di *hot compaction* possano non essere state in grado di fornire un'adeguata integrazione tra la frazione di materiale fuso (matrice) e le fibre (rinforzo), almeno quando le dinamiche di sollecitazione sono elevate. Quest'effetto sottolineato dalla presenza di una seconda fase a fusione più alta o addirittura infusibile, potrebbe aver favorito una maggiore creazione di fenomeni dissipativi aggiuntivi come lo sfilamento delle fibre o meccanismi di debonding come conseguenza di una non perfetta adesione all'interfaccia fibra-matrice [80].

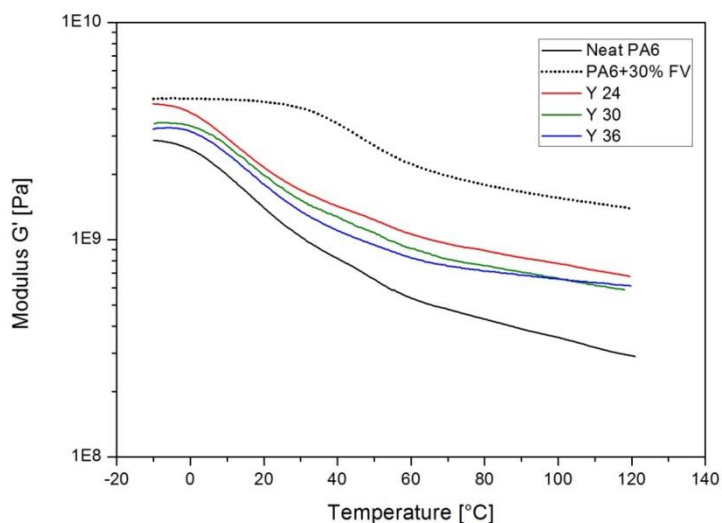
Per quanto riguarda, invece, il confronto dei sistemi auto-rinforzati con quelli contenenti FV, è presumibile aspettarsi che in quest'ultimo caso le modalità di frattura coinvolgano la matrice e la regione interfacciale tra la matrice stessa e il rinforzo. Inoltre le fibre di vetro possono agire da difetti in corrispondenza dei quali si verifica una maggiore concentrazione degli sforzi con instaurazione di ulteriori crack. Un altro aspetto da considerare è che la presenza delle fibre, può essere dannosa ai fini della dissipazione energetica durante la propagazione della frattura, a causa delle limitazioni che impone alle deformazioni della matrice [78-79]. Tutte queste considerazioni trovano validità nel confronto dei valori del fattore di intensificazione degli sforzi K_c e della velocità critica di rilascio dell'energia G_c tra i compositi SRPM realizzati e il riferimento PA6+30%FV. I meccanismi di frattura di questi sistemi auto-rinforzati, descritti successivamente attraverso studi morfologici sulla superficie di frattura, fanno in modo che l'energia necessaria alla propagazione della frattura sia maggiore di quella relativa al riferimento rinforzato tradizionalmente. Quindi la condizione di frattura tale per cui il meccanismo prevalente è quello di rottura delle fibre, assistito da fenomeni di pull out e debonding, consente ai sistemi SRPM di offrire prestazioni superiori, in termini di dissipazione energetica, rispetto al riferimento PA6+30% FV, in cui presumibilmente la propagazione della frattura avviene attraverso la matrice, e la presenza delle fibre, che agiscono solo come inclusioni fragili in una matrice duttile [81], non è in grado di innescare nuovi fenomeni ad assorbimento energetico.

Per quanto riguarda invece i valori di K_c^2/G_c è evidente che il "modulo effettivo", così come il modulo a flessione risulti essere sempre superiore per i sistemi SRPM rispetto ai campioni in PA6 puro e sempre inferiore al sistema PA6+30%FV. Questo parametro cresce con il numero di strati di tessuto utilizzati per l'ottenimento dei campioni e di conseguenza con lo spessore delle placchette. Tale andamento risulta più marcato nel caso dei campioni Y rispetto ai sistemi compositi ibridi ottenuti a partire dal tessuto R_{iq} .

4.5 Analisi dinamico meccaniche

In figura 4.5 e 4.6 sono confrontati i sistemi compositi SRPM rispettivamente con i materiali di riferimento in termini di variazione del modulo conservativo (*Storage modulus*) e del fattore di perdita ($Tan \delta$) in funzione della temperatura.

a)



b)

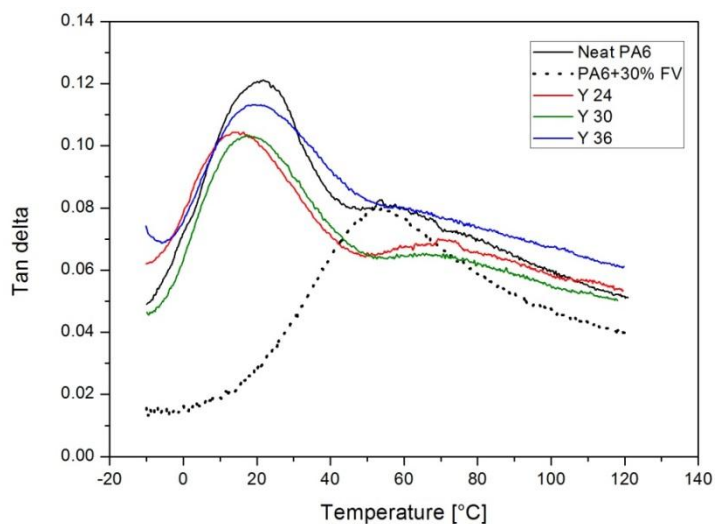
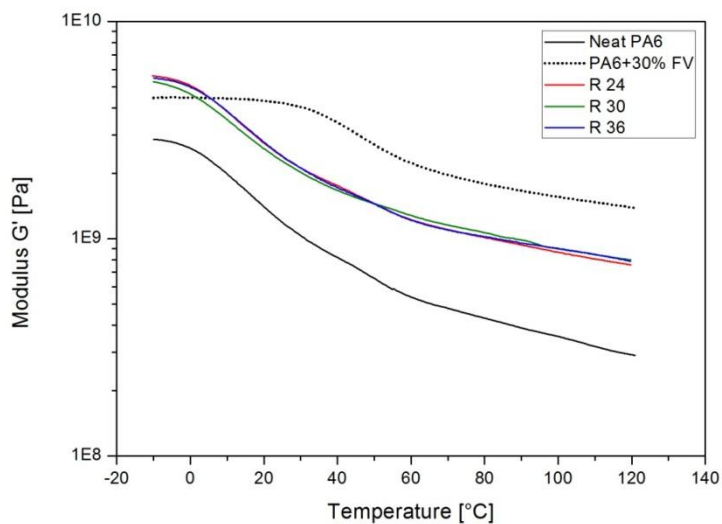


Figura 4-5 Curve del a) modulo conservativo e del b) fattore di perdita $\tan \delta$ per i compositi SRPM realizzati a partire del tessuto Y_{tq} e dei riferimenti in PA6 in funzione della temperatura.

a)



b)

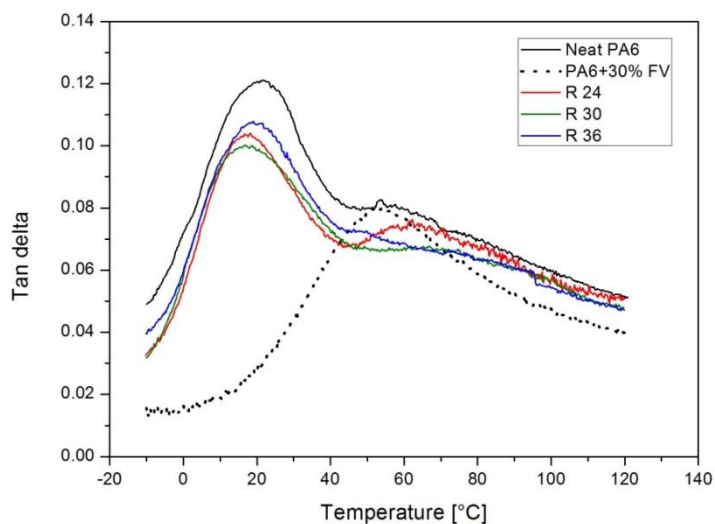


Figura 4-6 Curve del a) modulo conservativo e del b) fattore di perdita $\tan \delta$ per i compositi SRPM realizzati a partire del tessuto R_{tq} e dei riferimenti in PA6 in funzione della temperatura.

Tutti i sistemi compositi, in tutte le configurazioni analizzate e indipendentemente dalla tipologia di tessuto di base, mostrano un modulo conservativo maggiore del materiale di riferimento su tutto l'intervallo di temperature analizzato, e una minore

capacità di smorzamento meccanico. L'effetto dello spessore è maggiormente pronunciato per i campioni Y, per i quali vi è una riduzione del modulo conservativo all'aumentare del numero di strati e quindi dello spessore del campione. Invece la riduzione significativa nella capacità di smorzamento rilevata per i sistemi Y24 e Y30 rispetto al sistema di riferimento è recuperata parzialmente nel composito Y36. Questo comportamento, presumibilmente legato alla presenza di vuoti, è meno pronunciato nel caso del sistema bastato sul tessuto ibrido R_{tq}.

<i>Campione</i>	G' 0°C(Mpa)	G' 100°C (MPa)	Tan δ (H_{max})	Tan δ (picco °C)
PA6	2588	354	0.120	21.6
PA6+30%FV	4456	1559	0.080	51.5
Y 24	3879	777	0.104	14.0
Y 30	3502	666	0.104	17.9
Y 36	3127	605	0.113	19.7
R 24	4795	814	0.106	18.1
R 30	4967	946	0.100	18.2
R 36	4646	931	0.108	19.1

Tabella 4-6 Valori relativi alle analisi dinamico-meccaniche effettuate sui compositi Y(N), R(N) e sui riferimenti in PA6

I dati in tabella riproducono fedelmente l'andamento della risposta elastica dinamica e del fattore di perdita già discussi, dei sistemi compositi e del riferimento in PA6. I valori dei moduli conservativi sono stati valutati a 0 e a 100°C per avere un'idea della risposta elastica a temperature rispettivamente inferiori e superiori al picco del tan δ. In ultima analisi si osserva per i compositi derivanti dal tessuto Y_{tq} un incremento graduale della temperatura di transizione vetrosa, corrispondente al picco del segnale di tan δ, all'aumentare del numero di strati utilizzati per il loro ottenimento. Questo comportamento può essere attribuito alla riduzione di mobilità delle catene polimeriche all'interno del sistema derivante da una maggiore presenza

di rinforzo nel composito, conclusione qualitativa a cui si è arrivati attraverso le misurazioni dei diametri delle fibre. Quest'effetto risulta meno marcato nei compositi R.

Per quanto riguarda invece il confronto dei sistemi auto-rinforzati con quelli caricati di riferimento, in quest'ultimi l'effetto di rinforzo, amplificato dalla presenza di cariche inorganiche, permette al materiale di esibire una risposta elastica sensibilmente maggiore rispetto ai sistema Y(N) indipendentemente dal numero di strati utilizzati per il loro ottenimento, risultato che si amplifica al crescere della temperatura con un modulo conservativo che non raggiunge mai valori inferiori di 1 GPa, almeno nell'intervallo di temperature analizzato. Se confrontato invece con il sistema R(N) quest'effetto si riscontra a partire da temperature leggermente più elevate, come mostrato in *figura 4.5b*. La riduzione della mobilità delle catene polimeriche dovuta alla presenza delle fibre di vetro nella matrice poliammidica ha come diretta conseguenza un incremento significativo della temperatura di transizione vetrosa (T di picco del segnale $\tan \delta$). Inoltre la bassa intensità del picco del segnale di $\tan \delta$ indica una riduzione della capacità di smorzamento meccanico della poliammide 6 caricata fibra vetro, come era presumibile aspettarsi da un sistema estremamente rigido, anche a temperature relativamente alte. Tutti questi ragionamenti vanno integrati nella visione generale che i sistemi self reinforced Y(N) e R(N) includono un'elevata percentuale volumetrica di rinforzo, ma che tale rinforzo è costituito da fibre polimeriche caratterizzate da una propria temperatura di transizione vetrosa e soggette a variazioni della mobilità molecolare in funzione della temperatura a cui si trovano. È chiaro quindi che, in un ottica di confronto tra i due materiali, il rinforzo di natura inorganica avrà un effetto tanto più significativo quanto più alta è la temperatura a cui i materiali sono sollecitati.

L'analisi dinamico-meccanica, relativa a tutti i materiali PA6 self reinforced e ai riferimenti, eseguita a 50 e 100 Hz non ha condotto ad alcun risultato rilevante sui sistemi realizzati per *hot compaction*. Ad ogni modo un'analisi degli andamenti del modulo conservativo e del fattore di perdita al variare della frequenza è comunque riportata in appendice per tutti i sistemi realizzati e per i materiali di riferimento.

4.6 Microscopia a scansione elettronica : SEM

I risultati delle prove ad impatto sono stati supportati da un'analisi morfologica attraverso la visualizzazione delle superfici di frattura con l'ausilio di un microscopio a scansione elettronica. A tal riguardo la frattura del materiale di riferimento non rinforzato è caratterizzata da una veloce propagazione del crack e una elevata fragilità a temperature relativamente basse [82-83]. In *figura 4.7* è mostrata la superficie di frattura del campione in PA6 puro, in cui è chiaramente visibile il fronte di propagazione della frattura nella direzione della forza di impatto.

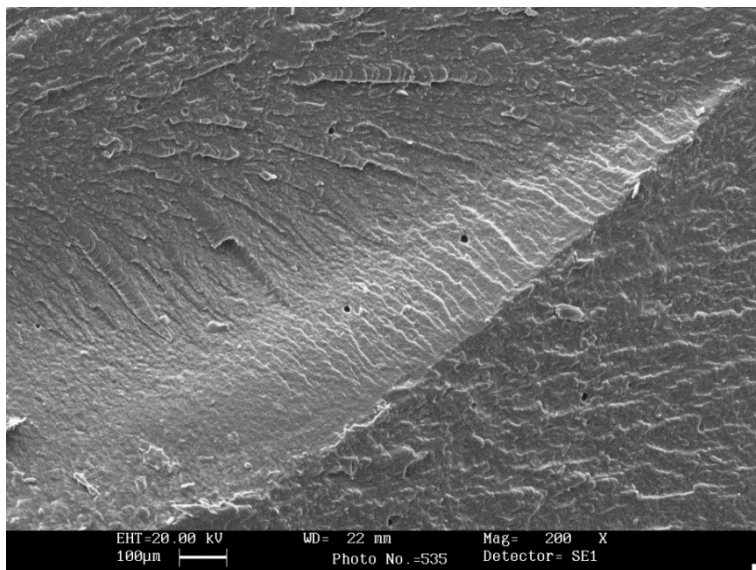
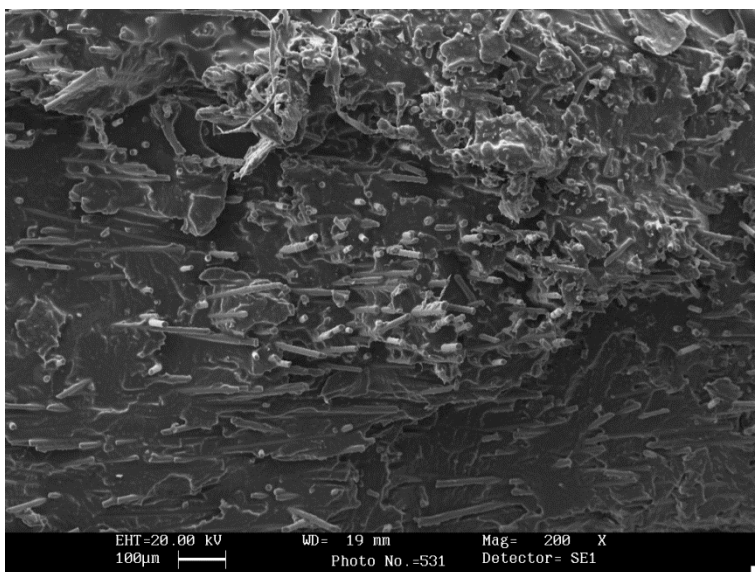


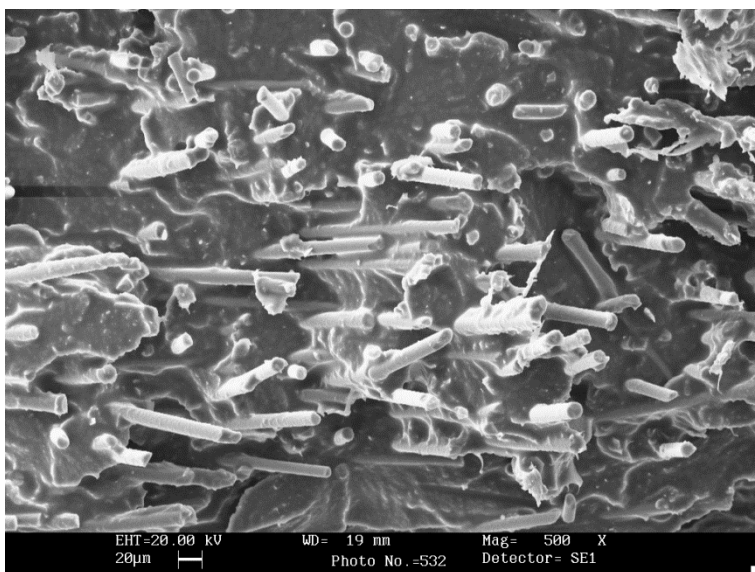
Figura 4-7 Immagine al SEM della superficie di frattura del riferimento PA6 puro

La *figura 4.8* sono riportate tre immagini a diversi ingrandimenti della superficie di frattura del materiale di riferimento caricato con fibre di vetro. Una interfaccia fibra/matrice forte è probabilmente la principale responsabile dell'assenza di fenomeni dissipativi di debonding. Inoltre, come già introdotto nei commenti relativi alle prove ad impatto, l'assenza di tali meccanismi di frattura è una delle cause dei valori relativamente bassi di velocità critica di rilascio dell'energia (G_c) per tali sistemi se confrontati con i compositi SRPM. Quando in un composito si ha un buon legame tra le fibre di rinforzo e la matrice polimerica circostante, l'effettiva resistenza all'interfaccia tra i costituenti, diventa la resistenza al taglio della matrice. Questo ragionamento è stato dimostrato attraverso analisi sulle superfici di frattura di sistemi a matrice poliammidica e rinforzati con fibre corte di vetro [84], in cui la presenza sulla superficie delle fibre di un sottile strato di matrice dimostra che la resistenza al taglio della regione interfacciale è maggiore della resistenza al taglio della matrice. In *figura 4.8c* è riportato un ingrandimento della superficie del sistema di riferimento PA6+30%FV in cui la presenza di tale strato conferma l'ipotesi fatta sul coinvolgimento nella propagazione della frattura della sola matrice, e del semplice effetto di inclusioni fragili in una matrice duttile da parte delle fibre di vetro.

a)



b)



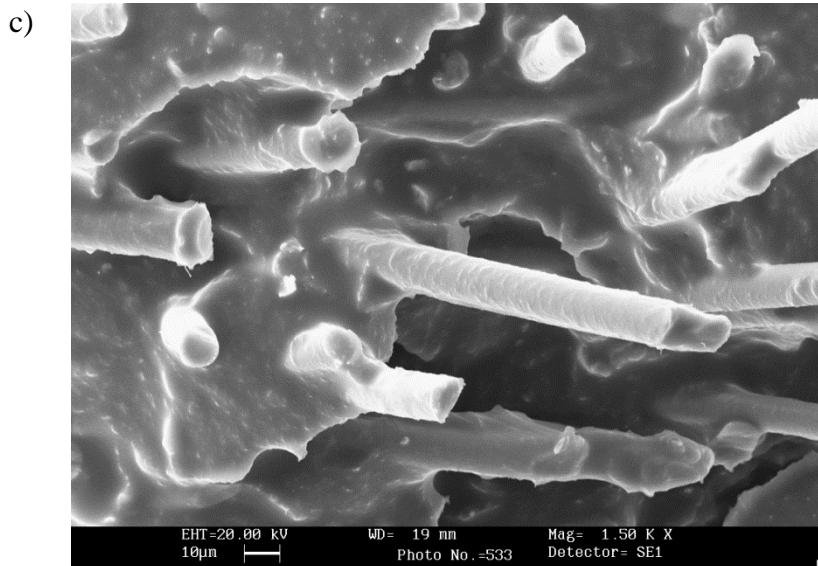
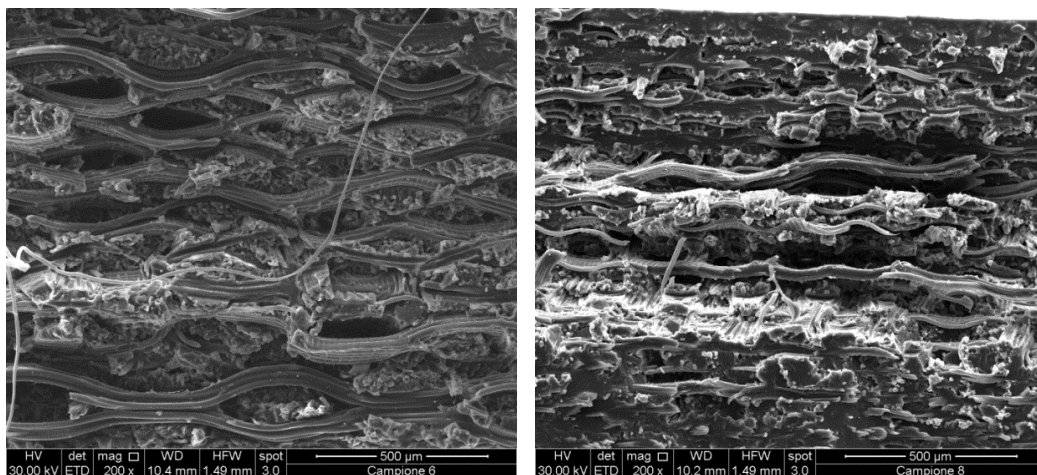


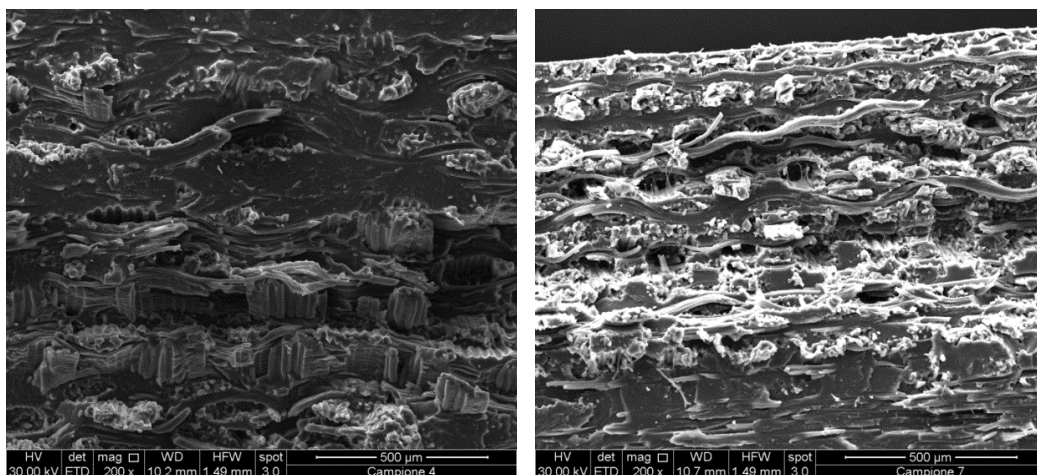
Figura 4-8 Immagini al SEM a 200X (a) 500X (b) e 1500X (c) della superficie di frattura del composito PA6+30%FV

In *figura 4.9* sono invece riportate le micrografie dei sistemi SRPM studiati al variare del tessuto di partenza e del numero di strati utilizzati per il loro ottenimento.

a)



b)



c)

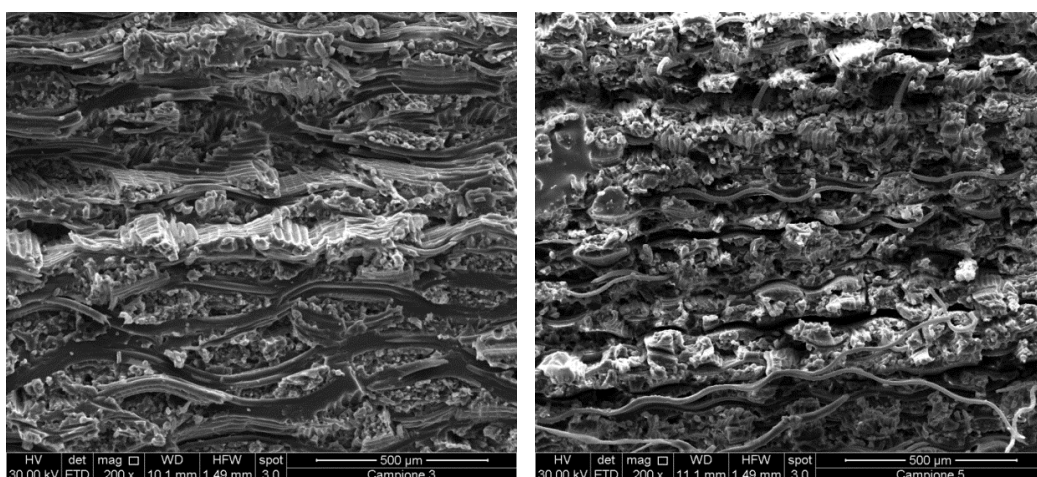


Figura 4-9 Immagini al SEM delle superfici di frattura di tutti i sistemi analizzati: a) 24 strati (Y24 sx, R24 dx); b) 30 strati (Y30 sx, R30 dx); c) 36 strati (Y36 sx, R36 dx);

Dalle immagini sono chiaramente distinguibili le fibre polimeriche di rinforzo rimaste inalterate a monte del processo di *hot compaction*. Anche l'orientazione

delle fibre indica l'avvenuta sovrapposizione di strati di tessuto con fibre dirette nelle direzioni 0 e 90°.

È chiaro che nonostante i compositi realizzati a partire dal tessuto ibrido R_{tq} sembrano essere sempre meno compatti rispetto ai sistemi realizzati con il tessuto Y_{tq} a parità di strati utilizzati, si può assumere che in tutti i casi il meccanismo principale di frattura sia quello di rottura delle fibre. Inoltre all'aumentare dello spessore dei campioni compositi, la presenza di cavità diventa sempre più marcata specialmente nel caso dei campioni R. Quest'effetto, evidenziati in *figura 4.7* nelle immagini attinenti ai compositi R24, R30 e R36, conferma il verificarsi di, già menzionati, meccanismi di frattura dissipativi aggiuntivi con relativi incrementi in termini di fattore di intensificazione degli sforzi (K_c) e velocità critica di rilascio dell'energia (G_c).

4.7 Controllo con ultrasuoni

Le analisi agli ultrasuoni A-scan e C-scan hanno fornito informazioni sull'omogeneità e sulla qualità di compattazione dei campioni a base di PA6 realizzati. La qualità dell'avvenuta compattazione è stata analizzata su placche di geometria quadrata (60 mm per lato) e spessore compreso nell'intervallo 1.60-2.70 mm.

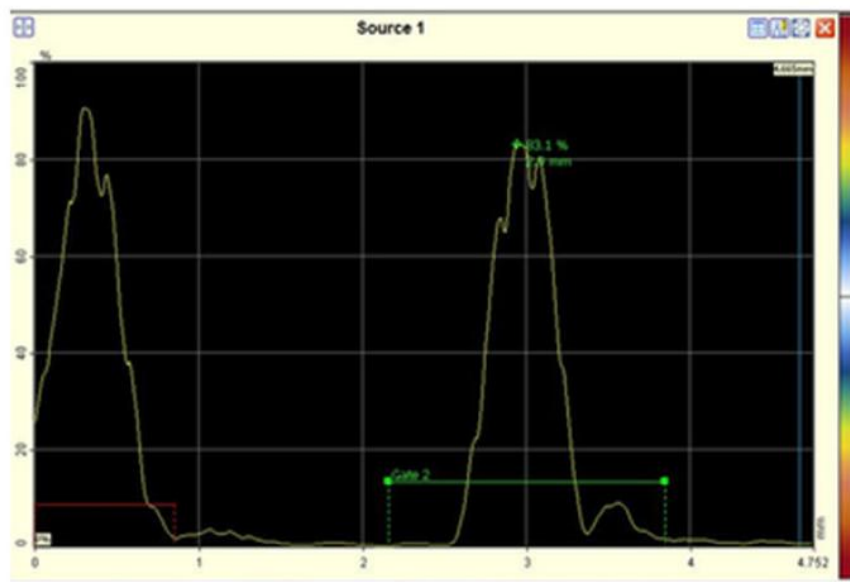


Figura 4-10 A-scan del campione non danneggiato

La qualità della compattazione è stata valutata attraverso la valutazione dell'ampiezza del segnale riflesso nell'analisi C-scan (*figura 4.11*).

Il colore rosso rappresenta una buona qualità di compattazione come indicato dalla scala di colori sulla destra dell'immagine relativa all'analisi C-scan: così come il colore tende a diventare bianco, così l'ampiezza del segnale riflesso dal campione decresce, indicando un maggior assorbimento del segnale dovuto ad una minore compattazione del materiale analizzato.

Dal confronto tra le due immagini in *figura 4.11* relative alle scansioni sui compositi con spessore intermedio (R30 e Y30), risulta evidente che la qualità di compattazione è significativamente più alta per i laminati realizzati a partire dal tessuto Y_{tq} . Infatti nel caso del sistema rosso sembra sia stata raggiunta la completa compattazione degli strati di tessuto durante il processo di *hot compaction*.

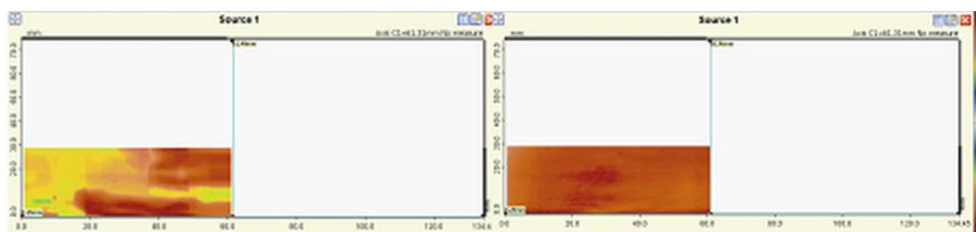


Figura 4-11 Immagini C-scan dei campioni SRPM (a) R30 e (b) Y30

La qualità di compattazione è anche indicata dall'ampiezza del segnale registrato con l'A-scan. In *figura 4.12*, è riportata l'analisi dell'ampiezza del segnale A in funzione dello spessore dei campioni, derivante dal numero di strati impiegati per la loro realizzazione. E' evidente che l'andamento di A valutato per entrambi i sistemi risulta lineare mostrando con una riduzione dell'ampiezza del segnale all'aumentare nello spessore del campione.

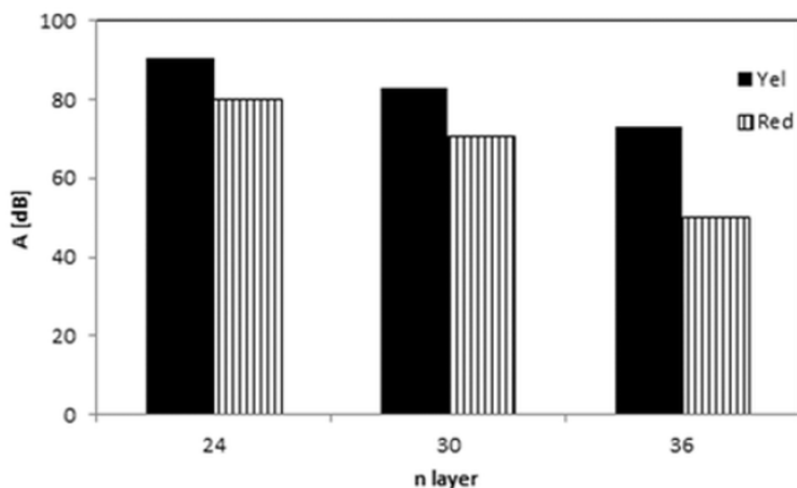


Figura 4-12 Ampiezza del segnale ultrasonico, A, dell'A-scan dei SRPMs vs numero di strati

4.8 Prove ad impatto a bassa velocità

In *figura 4.13 e 4.14* sono messe a confronto le curve di contatto forza-spostamento per i compositi SRPM a differenti spessori. Come si ci aspettava, la rigidità strutturale, rappresentata dalla pendenza iniziale delle curve, cresce con lo spessore dei campioni. Inoltre piccole variazioni di pendenza o cadute di carico presenti nella zona crescente della curva in tutti i casi analizzati, evidenziano leggeri effetti di delaminazione e/o rottura delle fibre. Questo comportamento è più evidente per i campioni realizzati a partire dal tessuto Y_{tq} .

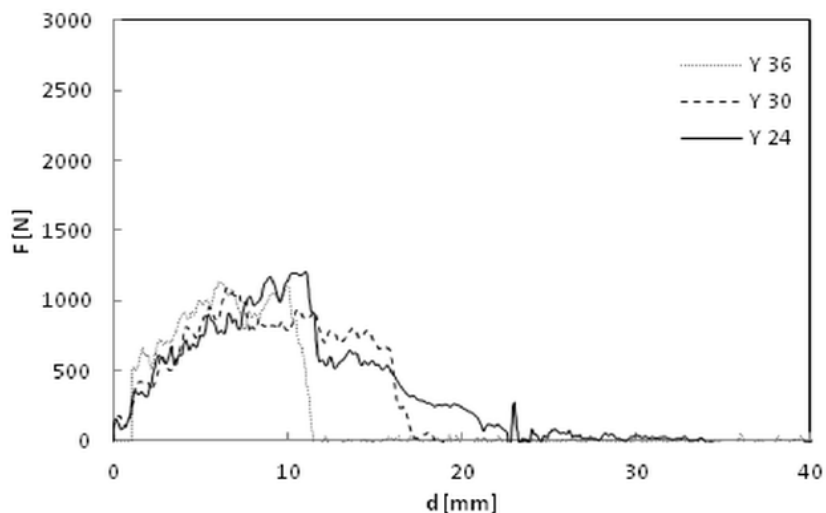


Figura 4-13 Curva sforzo deformazione per i campioni Y(N)

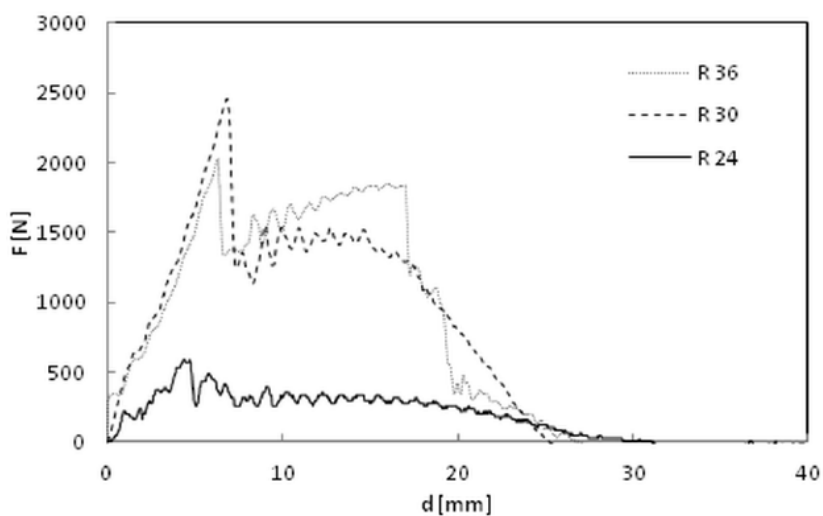


Figura 4-14 Curva forza- spostamento per i campioni R(N)

Come è normale aspettarsi, la forza di contatto cresce gradualmente raggiungendo un valore massimo in corrispondenza dell'inizio del processo di perforazione. Poco prima questo punto, inizia la rottura delle fibre e la sua propagazione lungo lo spessore fino al completamento della perforazione del campione. Un comportamento

inaspettato è relativo invece al valore massimo raggiunto dal carico, infatti quest'ultimo è stato trovato simile per campioni a diverso spessore nei laminati Y e R, eccetto che per il sistema R24, mentre la corrispondente deformazione decresce (*tabella 4.7*). Quest'ultimi risultati sono in linea con le aspettative considerato l'incremento di rigidità del materiale.

<i>Campione</i>	<i>Maximum Force (N)</i>	<i>Deflection (mm)</i>
Y24	1199.9	10.9
Y30	1079.2	6.5
Y36	1139.7	6.1
R24	587.8	19.7
R30	2455.8	6.8
R36	2024.8	6.3

Tabella 4-7 Parametri ad impatto al picco delle curve sforzo-deformazione

Dalla *figura 4.13 e 4.14* è interessante notare la forma completamente differente delle curve dopo il carico massimo: all'aumentare dello spessore la caduta del carico avviene in modo più evidente ed improvviso. Tenendo in considerazione che questa caduta è legata alla frattura finale drammatica (catastrofica) del materiale, questo comportamento può essere dovuto all'incremento di rigidità dei campioni che modifica completamente la risposta al carico dinamico.

Questa considerazione risulta anche confermata dalla diminuzione della deformazione alla perforazione riscontrata. Una forma completamente differente della curva forza - spostamento è osservata per i campioni realizzati a partire dal tessuto R_{iq}, come descritto meglio in *figura 4.15 e 4.16 e 4.17*, e dove attraverso confronti a parità di spessore, si vuole sottolineare l'effetto della differente composizione sulle curve di carico.

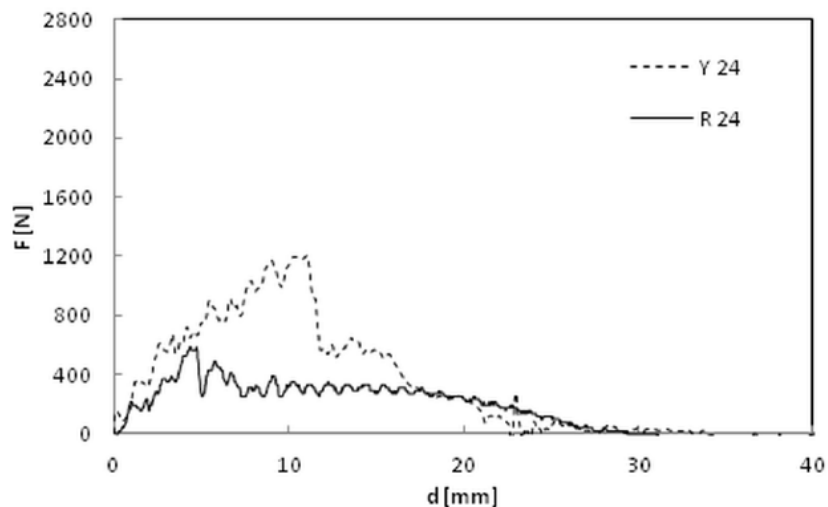


Figura 4-15 curva forza-spostamento per i campioni composti da 24 strati

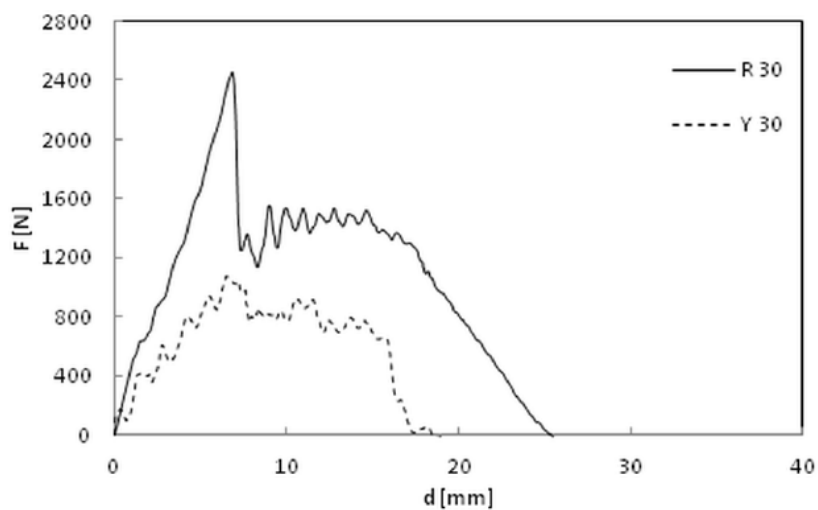


Figura 4-16 Curva forza-spostamento per i campioni composti da 30 strati

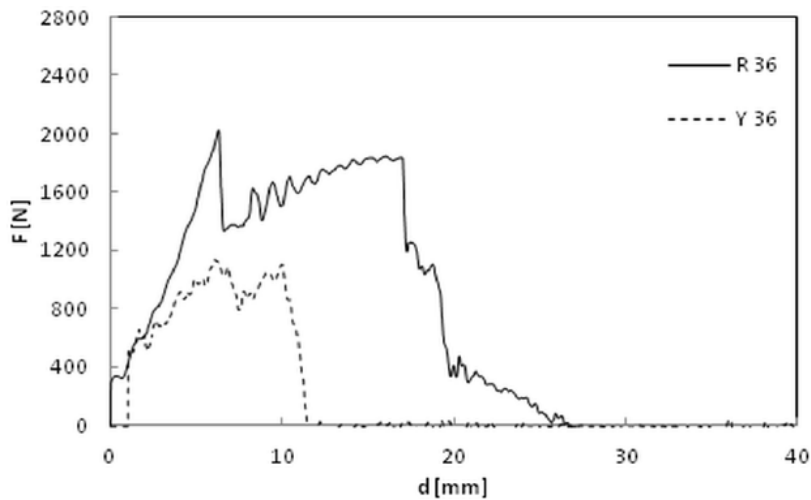


Figura 4-17 Curva forza-spostamento per i campioni composti da 36 strati

Queste considerazioni denotano l'occorrenza di differenti meccanismi di interazione durante la frattura. Nello specifico, prima di tutto, è interessante notare che solo nel caso dello spessore più piccolo, il valore del carico massimo e l'energia di perforazione misurati sui laminati R(N) sono inferiori a quelli relativi ai sistemi Y. Le prove a caduta del dardo confermano l'incremento della resistenza all'impatto e la simultanea riduzione della tenacità all'aumentare del contenuto di rinforzo. Inoltre, diversi benefici possono essere ottenuti nel caso dei sistemi basati sul tessuto R_{tq} , nei quali, a partire da un certo spessore maggiore di quello relativo ai 24 strati (*figura 4.14*), probabilmente anche grazie alla presenza di un secondo componente con una temperatura di fusione più alta, sembra non essersi verificato un perfetto consolidamento del sistema composito, favorendo in questo modo l'occorrenza di meccanismi di danneggiamento altamente dissipativi. Questa considerazione è in linea con quanto detto in merito alle analisi morfologiche derivanti dalle osservazioni SEM.

Per il confronto dei campioni a diverso spessore, l'energia assoluta di impatto a perforazione U_p è spesso normalizzata rispetto allo spessore del campione [85]. Nel nostro caso, come sottolineato dalla *figura 4.18*, quest'assunzione sembra essere applicabile solo ai campioni Y(N) che esibiscono una relazione lineare tra energie e spessori, con un valore della pendenza e un R^2 pari a 6.07 e 0.9 rispettivamente.

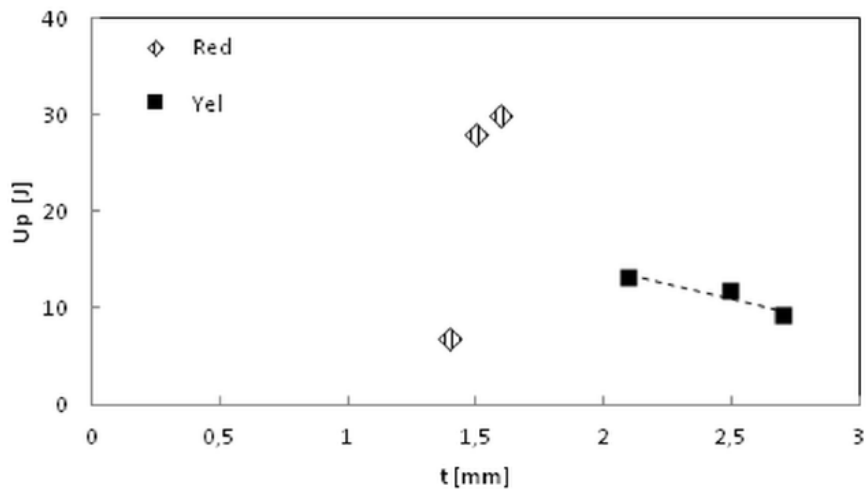


Figura 4-18 Relazione lineare tra l'energia di impatto U_p e lo spessore dei campioni SRPM

La deviazione dalla linearità riscontrata per i laminati basati su un tessuto ibrido R_{tq} può essere legata agli aspettati meccanismi dissipativi di danno che avvengono simultaneamente e interagiscono l'un l'altro, promossi dalla loro inferiore qualità di compattazione.

Le Figura 4.19 e 4.20 mettono a confronto il comportamento all'impatto dei laminati studiati in termini energetici.

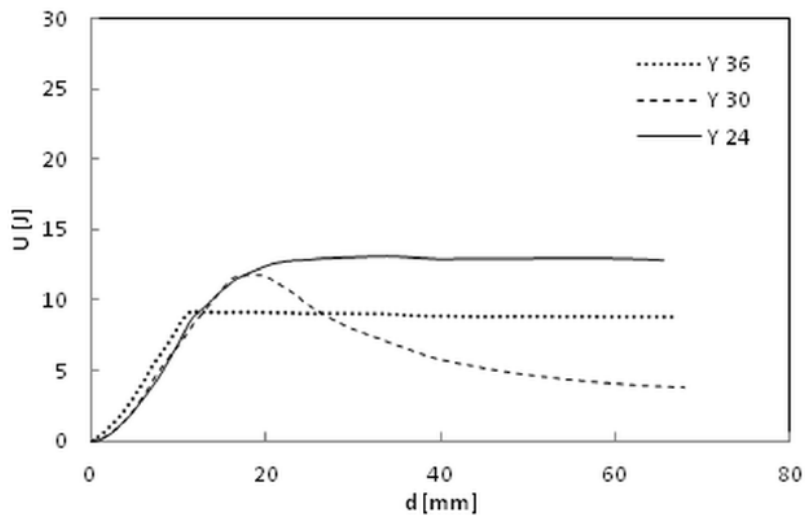


Figura 4-19 Curve energia-spostamento per i campioni Y(N)

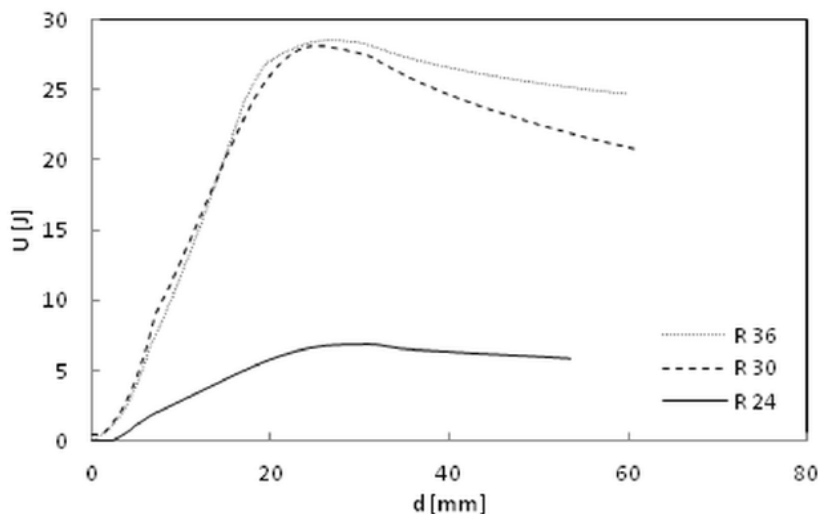


Figura 4-20 Curve energia-spostamento per i campioni R(N)

Come si ci aspettava, l'energia assorbita cresce con lo spessore dei campioni per i compositi R, ma quest'effetto svanisce per quelli Y a causa della differente duttilità esibita. Inoltre, la valutazione delle energie assorbite prima e dopo il picco della curva carico-deflessione, permette di determinare, per ogni tipo di campione, l'Indice di duttilità (DI), che rappresenta l'abilità dei materiali analizzati a reagire in modo duttile durante la perforazione. I risultati mostrano che a parità di numero di strati impiegati per la realizzazione del sistema, questo parametro assume sempre valori più elevati per i campioni R(N). In altre parole, la struttura ibrida del tessuto R_{tq} permette di ottenere strutture in grado di combinare alta rigidità e alte prestazioni a tenacità specialmente nel caso dei laminati ottenuti per sovrapposizione del numero più basso di strati (*tabella 4.8*)

<i>Campioni</i>	<i>E_{peak}(J)</i>	<i>E_{tot} - E_{peak}(J)</i>	<i>DI</i>
Y24	8.1	5.71	0.704938
Y30	3.71	1.04	0.280323
Y36	3.99	4.42	1.107769
R24	1.34	6.2	4.626866
R30	8.06	16.77	2.080645
R36	6.34	20.44	3.223975

Tabella 4-8 Parametri dell'energia di impatto per i campioni analizzati

Capitolo 5 Sistemi a base di PA6,6

5.1 Introduzione

Sistemi a struttura laminare sono stati ottenuti a partire da un tessuto commerciale bianco a base di PA6,6, di seguito indicato con B_{tq} , ricorrendo anche in questo caso al processo di *hot compaction*.

Nello specifico sono stati considerati laminati costituiti dalla sovrapposizione di 8 strati compattati sotto pressa in predefinite condizioni di temperatura e pressione. I campioni così ottenuti sono stati sistematicamente caratterizzati usando placche a base di una resina PA6,6 commerciale anche rinforzata con fibre di vetro, come sistemi di riferimento. In particolare, queste ultime placche realizzate per formatura a compressione sono state ottenute a partire da: Heramid A ner e Heramid A ner FV030 fornite da RadiciGroup.

5.2 Considerazioni in merito allo stadio aggiuntivo di raffreddamento per il processo di B_{tq} .

Come illustrato nel capitolo 3, con la realizzazione dei compositi self reinforced a base di PA6,6 oltre al tentativo di estendere la realizzazione di sistemi auto-rinforzati con il processo di *hot compaction* a tale materiale, si è cercato anche di valutare l'effetto della velocità di raffreddamento sulle proprietà ultime del materiale. Sono stati quindi realizzati i compositi B8 e B8* le cui differenze nei relativi programmi di raffreddamento sono state già discusse. L'intervallo di temperature in cui è stato utilizzato il raffreddamento forzato con aria è stato preventivamente valutato attraverso una simulazione del processo, da un punto di vista esclusivamente termico, sul tessuto B_{tq} con un'analisi a scansione differenziale. Il tessuto di partenza è stato quindi portato alla temperatura di *hot compaction*, e, successivamente, lo stadio di raffreddamento è stato imposto con una velocità di 4°C/min. Dall'analisi del picco di cristallizzazione, inerente alla frazione di fibra fusa, si è scelta l'estensione dell'intervallo di temperatura a cui condurre un raffreddamento più lento per favorire la cristallizzazione della matrice, come mostrato in *figura 5.1*.

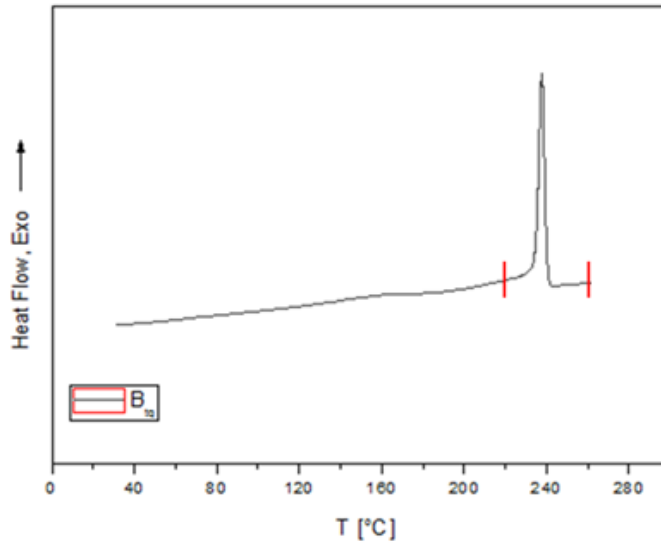


Figura 5-1 Termogramma in raffreddamento del tessuto B_{tq} portato preventivamente alla T di processo

5.3 Contenuto di vuoti nei sistemi a base di poliammide 6,6

In *tabella 5.1* sono riportati lo spessore e il contenuto di vuoti dei sistemi studiati. In dettaglio, codificati i laminati autorinforzati come B8 e B8*, a seconda delle condizioni di processo applicate, anche in questo caso si evince che la percentuale di vuoti rilevata non è tale da indurre riduzioni significative in termini di proprietà meccaniche strettamente dipendenti dalla presenza di tali difetti, indice della corretta riuscita del processo di *hot compaction*.

<i>Campione</i>	<i>Spessore (mm)</i>	<i>Contenuto di vuoti (%)</i>
PA6,6	2.70	N.A.
PA6,6 + 30% FV	2.70	N.A.
B8*	2.80	1.35
B8	2.80	0.61

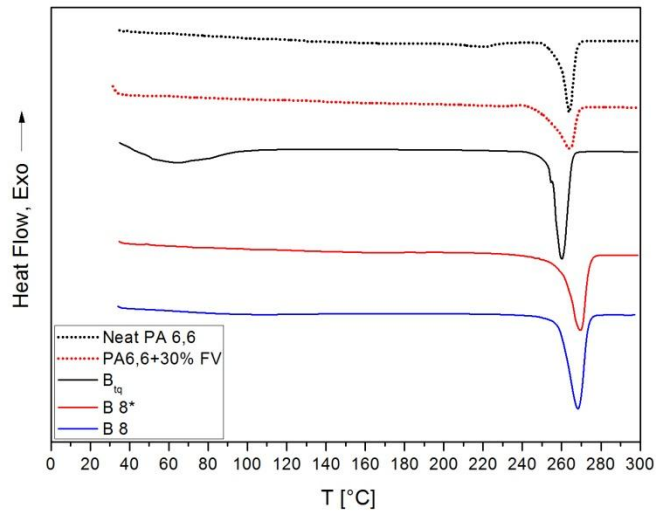
Tabella 5-1 Proprietà dei compositi B(N) realizzati e dei sistemi di riferimento in PA6,6

Inoltre, la differenza nel contenuto di vuoti nei sistemi descritti non può essere attribuita alla variazione del programma di raffreddamento nel processo di *hot compaction*, ma rientra nella variabilità dei risultati relativi ad un processo di non facile messa a punto, specialmente per il tessuto in questione, caratterizzato da un segnale endotermico di fusione molto stretto e, quindi, da una ristretta finestra di processabilità mediante *hot compaction*.

5.4 Analisi termiche

In *figura 5.2* sono riportati i termogrammi relativi alla prima e alla seconda scansione in temperatura del tessuto B_{iq}, dei relativi sistemi SRPMs B8 e B8* e delle resine di riferimento in PA6,6.

a)



b)

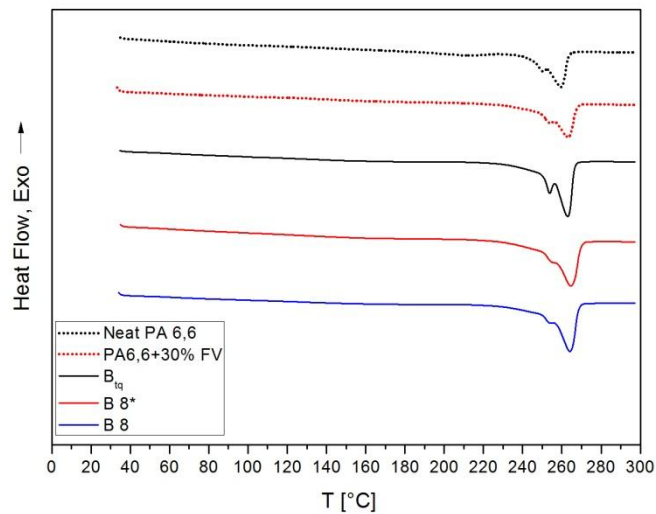


Figura 5-2 Termogramma del I stadio (a) e II stadio (b) in riscaldamento del tessuto B_{tq} , dei compositi B8, e B8* e dei riferimenti in PA6,6

L'analisi del primo stadio di riscaldamento per il tessuto B_{tq} , come già anticipato, mostra un segnale di fusione stretto e simmetrico, indice di un alto grado di perfezione dei cristalli presenti all'interno delle fibre di poliammide. Nei compositi

B8 e B8* la forma del segnale risulta inalterata dal processo di *hot compaction*, con picchi endotermici di fusione simmetrici che si attestano a temperature leggermente più elevate. Per quanto riguarda il secondo stadio di riscaldamento, ricompare la fenomenologia del doppio segnale di fusione, ancora ragionevolmente attribuibile alla simultanea presenza di cristalli di diversa dimensione e stabilità.

In *tabella 5.2* si riportano i parametri calorimetrici relativi al tessuto di partenza, ai compositi realizzati e ai riferimenti in PA6,6.

<i>Campione</i>	$T_f^{I\text{run}}$ (°C)	$\Delta H_f^{I\text{run}}$ (J/g)	$T_f^{II\text{run}}$ (°C)	$\Delta H_f^{II\text{run}}$ (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
PA6,6	263.8	45.7	259.6	37.5	229.8	35.9
PA6,6 + 30% FV	263.9	47.4	263.2	36.5	233.8	36.7
B_{tq}	260.1	79.5	263.0	63.7	233.3	54.5
B8*	269.6	76.3	264.6	62.8	231.3	55.2
B8	268.3	89.7	264.2	64.3	227.9	57.1

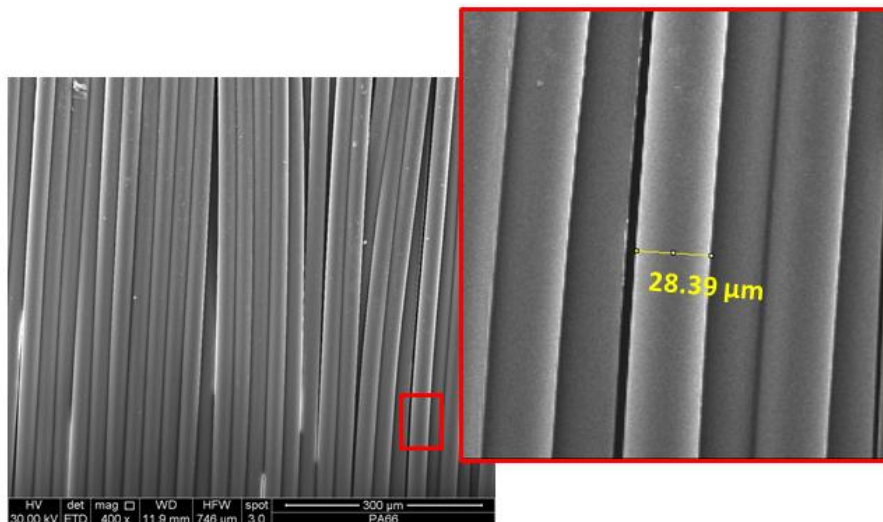
Tabella 5-2 Parametri calorimetrici dei compositi B8, B8* dei materiali di riferimento

Dai valori di ΔH_f riportati, si evince che il materiale di riferimento puro è caratterizzato da una cristallinità molto bassa se confrontata con quella del tessuto di partenza B_{tq} e dei compositi realizzati. Inoltre, sempre dall'analisi delle entalpie di fusione, ed in particolare da quelle relative alla prima scansione di riscaldamento per il tessuto e per i due compositi si nota l'effetto della velocità di raffreddamento utilizzata nel processo di *hot compaction* sulla cristallinità dei sistemi ottenuti. Probabilmente velocità maggiori di raffreddamento, utilizzate per l'ottenimento di B8*, come quelle imposte dallo strumento, non permettono un'adeguata cristallizzazione della frazione di fibra fusa (matrice) che si traduce in una diminuzione dell'entalpia di fusione del composito rispetto al tessuto di partenza. Nel caso di B8, invece, tale valore subisce addirittura un lieve incremento che potrebbe essere spiegato con la formazione di strutture con un grado di perfezione maggiore, o con l'effetto nucleante da parte del core residuo delle fibre nel processo di *hot compaction*. I parametri derivanti dalla seconda scansione non mostrano significative variazioni tra il tessuto B_{tq} e i relativi compositi SRPM in termini di entalpia e temperatura di fusione.

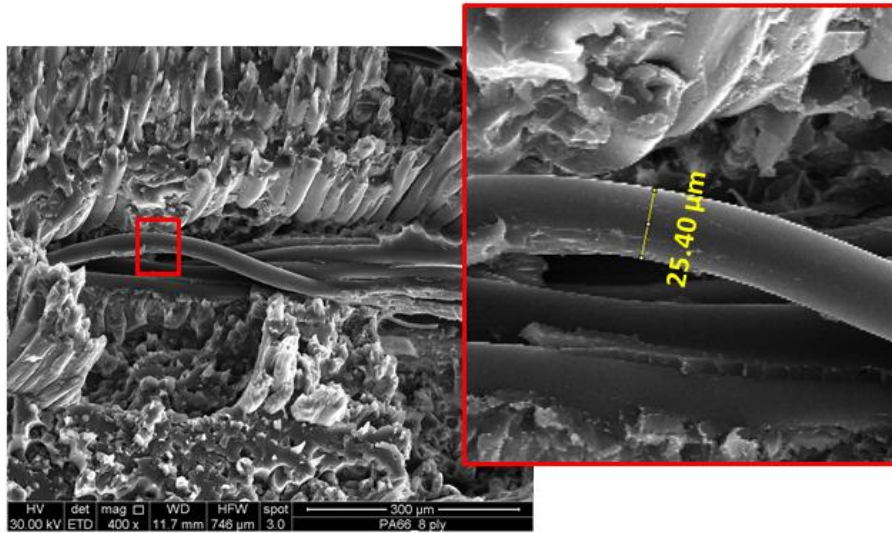
5.5 Misurazione della frazione di fibra fusa

Le modalità di misurazione del diametro delle fibre per il tessuto B_{tq} e per i relativi compositi sono state le stesse utilizzate nei sistemi a base di poliammide 6, esposte nel capitolo precedente. In *figura 5.3* sono riportati tre esempi di misurazioni effettuate rispettivamente per il tessuto (a), per il composito B8*(b) e per il composito B8(c).

a)



b)



c)

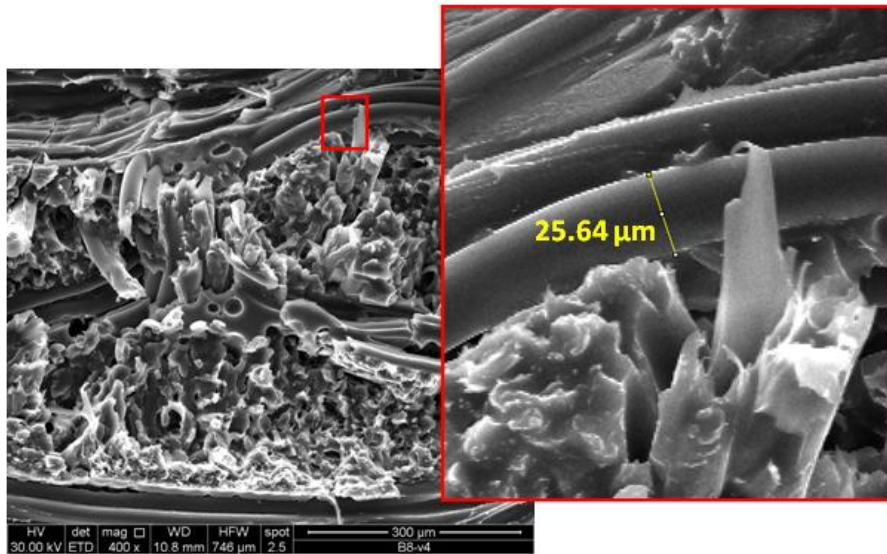


Figura 5-3 Modalità di misurazione del diametro delle fibre nel tessuto B_{tq} (a) e nei compositi B8 (b) e B8*(c) (i valori numerici riportati sono i valori medi di più misurazioni e sono riportati a titolo esemplificativo)

Ricordando che le misurazioni relative ai compositi sono state effettuate sulle superfici di frattura derivanti dalle prove meccaniche ad alta velocità e che tali misurazioni sono state condotte su un campione di fibre orientate tutte nella medesima direzione e senza considerare la posizione della singola fibra sull'asse dello spessore, le conclusioni relative all'analisi sul contenuto percentuale di

rinforzo e matrice, a valle del processo di *hot compaction*, non possono essere considerate affidabili da un punto di vista quantitativo. Tuttavia le riduzioni percentuali medie dei diametri delle fibre, dopo il processo confermano l'avvenuta fusione della superficie esterna delle singole fibre e permettono un confronto morfologico qualitativo dei compositi B8 e B8* . In *tabella 5.3* si riportano, quindi, i valori dei diametri medi delle fibre e le riduzioni percentuali medie rispetto al tessuto di partenza ($B_{tq} = 28.39 \mu m$) per entrambe le tipologie di compositi PA6,6 auto rinforzati realizzati.

<i>Campione</i>	<i>Diametro medio fibra (μm)</i>	<i>Riduzione media (%)</i>
B 8*	25.40	10.5
B 8	25.64	9.7

Tabella 5-3 Valori misurati dei diametri delle fibre nei compositi B8 e B8*

Dall'analisi dei valori medi dei diametri delle fibre, si può concludere che per i sistemi si assiste a riduzioni significative rispetto al tessuto B_{tq} , e, inoltre, come si ci aspettava, la variazione della velocità di raffreddamento nel processo di *hot compaction* non ha condizionato in maniera significativa la quantità di fibra fusa nei compositi realizzati.

5.6 Caratterizzazione meccanica

La caratterizzazione meccanica è stata effettuata sulla nuova tipologia di compositi SRPM realizzati B8 e B8 * e sui riferimenti in poliammide caricata con fibra vetro mediante prove ad alta velocità di deformazione, prova ad impatto Charpy, e prove a bassa velocità di deformazione, flessione statica.

5.6.1 Prove a flessione

La *Figura 5.4.* riporta le curve sforzo-deformazione per la caratterizzazione a flessione statica dei compositi realizzati B8 e B8* e dei campioni ottenuti a partire dalla resina di riferimento PA6,6 pura e rinforzata con fibre di vetro. Anche in

questo caso, in accordo con la normativa di riferimento (ASTM D 790-10), lo sforzo massimo è stato valutato in corrispondenza di una deformazione del 5 %.

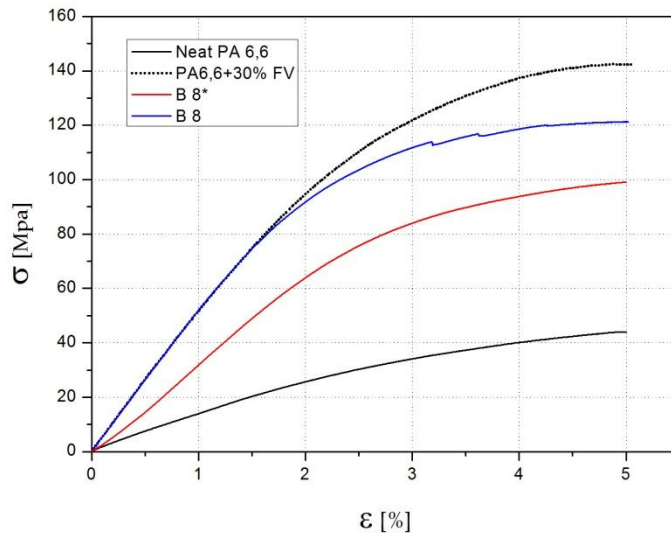


Figura 5-4 Curve stress-strain dei compositi realizzati B8 e B8* e dei riferimenti

E' evidente che i compositi offrono delle prestazioni a flessione maggiori della resina isotropa di riferimento. Questo risultato è stato ottenuto per tutti i compositi analizzati, in una delle due direzioni del rinforzo (0° - 90°), ed è valido per entrambi i sistemi B8 e B8* indipendentemente quindi dalla velocità di raffreddamento utilizzata nel processo di *hot compaction* per il loro ottenimento.

Dalle curve riportate, si evince inoltre che i sistemi per il cui processo è stato introdotto uno stadio di raffreddamento aggiuntivo a velocità minori, esibiscono un comportamento a flessione più performante rispetto a quelli ottenuti con lo stesso materiale di partenza e stessi parametri di processo ma con una velocità di raffreddamento maggiore nell'intervallo di temperature in cui il materiale presenta il picco di cristallizzazione, come meglio evidenziato in *tabella 5.4*.

<i>Campione</i>	E_f (MPa)	σ_f (MPa)	E_f^* (MPa*cm ³ /g)	σ_f^* (MPa*cm ³ /g)
PA6,6	1772 ± 95	45.3 ± 4.2	1554 ± 83.3	39.7 ± 3.6
PA6,6 + 30% FV	5456 ± 138	144.4 ± 6.8	4041 ± 102	106.9 ± 5
B 8*	3385 ± 83	98.7 ± 3.1	2969 ± 72.8	86.5 ± 2.7
B 8	5460 ± 111	121.8 ± 4.6	4789 ± 97.3	106.8 ± 4

Tabella 5-4 Modulo a flessione e resistenza a flessione dei campioni analizzati B8 e B8* e dei riferimenti in PA6,6

Il comportamento differente dei due compositi può trovare una logica spiegazione nelle differenze nel processo attuato per il loro ottenimento. Dal momento che tutti i parametri, al netto della velocità di raffreddamento, sono rimasti invariati, queste differenze in termini di modulo e resistenza a flessione nel possono essere attribuite alle proprietà della matrice consolidatasi durante la fase di raffreddamento a partire dalla frazione di fibre fusa. Ulteriore conferma di questo ragionamento viene dalla già discussa misurazione dei diametri delle fibre per i due sistemi, in cui il contenuto di rinforzo residuo è risultato indipendente dalla velocità di raffreddamento. Si può quindi affermare che durante la sollecitazione a flessione dei compositi, probabilmente nella zona in cui il campione è sollecitato a compressione e la sua risposta meccanica deriva dalla resistenza che la matrice oppone all'instabilità delle fibre [86], la differenza nella cristallinità delle matrici dei sistemi B8 e B8* gioca un ruolo fondamentale nelle proprietà meccaniche del materiale.

Ad ogni modo il comportamento a flessione degli SRPM in termini di resistenza risulta essere intermedio tra quello esibito dai sistemi di riferimento a base di resine PA6,6 e PA6,6 rinforzato con 30% di FV.

Tuttavia dal confronto della resistenza specifica, cioè quindi rapportata alla densità del materiale costituente, non è possibile arrivare alle stesse conclusioni per il sistema B8. Infatti la densità relativamente alta delle fibre di vetro comporta un incremento della densità complessiva del sistema PA6,6+30%FV, che si attesta sui 1.350 g/cm³, contro la densità teorica della poliammide di 1.14 g/cm³, unico costituente del sistema B8. Tutto questo fa sì che il composito autorinforzato, ottimizzato in termini di cristallinità della matrice, mostri una resistenza a flessione specifica paragonabile e una rigidezza specifica maggiore del tradizionale composito rinforzato, come illustrato in *tabella 5.4*.

5.6.2 Prove ad impatto Charpy

Da un punto di vista pratico, la tenacità dei materiali compositi riveste una particolare importanza ingegneristica, ma, a differenza della rigidità e della resistenza, risulta essere una quantità difficile da predire. Per molti compositi, le condizioni che portano ad un'elevata rigidità e resistenza in genere comportano anche una bassa deformazione a rottura, quindi la tenacità del materiale può variare in modo imprevedibile [5]. Come esposto precedentemente, i parametri più utili alla valutazione della tenacità di un materiale sono l'energia di frattura e la tenacità a frattura che sono legati l'uno all'altro attraverso la relazione in equazione 7:

$$K_c = \sqrt{G_c * E} \quad \text{Eq 7}$$

Scegliere il materiale che presenti un valore più alto di G_c o di K_c è una scelta funzione dell'applicazione a cui è destinato il materiale stesso. Se esso deve sopportare alti carichi, allora è preferibile un valore elevato di K_c , viceversa se si necessita di un'elevato assorbimento energetico durante la frattura (deformazione plastica e alto allungamento a rottura), il materiale dovrebbe essere ottimizzato in funzione del valore di G_c .

In *tabella 5.5* sono riportati i valori del fattore di intensificazione degli sforzi (K_c) e della velocità critica di rilascio dell'energia (G_c), ottenuti dalla caratterizzazione ad impatto dei compositi SRPM studiati a base di PA6,6 e del riferimento in PA6,6 puro.

<i>Campione</i>	K_c [MN/m ^{3/2}]	G_c [KJ/m ²]
PA6,6	6.89 ± 0.4	47.7 ± 4.1
PA6,6 + 30% FV	6.1 ± 0.5	8.01 ± 1.2
B8*	7.42 ± 0.8	26.0 ± 2.9
B8	7.63 ± 0.42	30.63 ± 1.97

Tabella 5-5 Parametri ad impatto dei compositi B8 e B8* e dei riferimenti in PA6,6

I valori di K_c e G_c per la resina isotropa rispecchiano il comportamento ad impatto di un materiale tenace e duttile come la poliammide 6,6, specialmente in condizioni di equilibrio in termini di percentuale di umidità assorbita. Nei compositi, realizzati con il processo di *hot compaction* B8 e B8*, tuttavia si assiste ad un incremento della tenacità a frattura rispetto al materiale di riferimento, che mostra infatti un valore di K_c inferiore a quello dei sistemi SRPMs. Questo incremento di tenacità che si osserva in tali sistemi è il risultato di diversi meccanismi di deformazione che avvengono nei campioni e che coinvolgono la duttilità delle fibre polimeriche, dell'interfaccia fibra/matrice, e soprattutto la divergenza del fronte della frattura dal suo piano originale durante la propagazione della frattura stessa. Dal punto di vista energetico, la deformazione durante la frattura della resina isotropa tenacizzata consente al materiale una maggiore dissipazione energetica in fase di propagazione se confrontata con l'energia assorbita dei compositi SRPM fibrorinforzati.

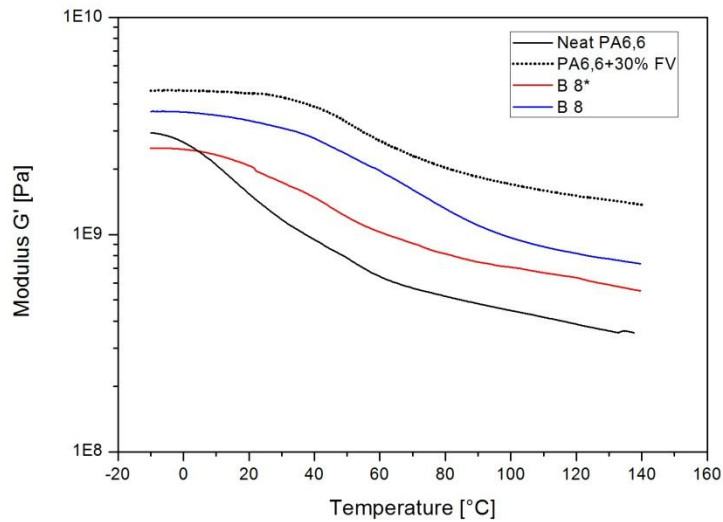
Dal confronto dei parametri relativi ai due sistemi realizzati per *hot compaction* a partire dal tessuto B_{iq} si evince, invece, che la differenza nella velocità di raffreddamento utilizzata durante il processo per l'ottenimento dei due sistemi, e che ha condizionato sensibilmente le proprietà statiche dei sistemi, non gioca un ruolo significativo nelle proprietà ad impatto degli stessi. Questo ragionamento, legato alla cristallinità della matrice, sottolinea che, anche in questo caso, come si vedrà in un secondo momento dalle osservazioni morfologiche della superficie di frattura, il principale meccanismo di cedimento, per sollecitazioni ad alta velocità e con questa geometria, è quello di rottura delle fibre. Tuttavia gli alti valori della velocità critica di rilascio di energia fanno pensare alla presenza di ulteriori meccanismi di frattura dissipativi come lo sfilamento delle fibre (pull out) e la separazione tra fibra e matrice lungo la direzione delle fibre (debonding).

Come riscontrato nel caso dei sistemi a base di poliammide 6, dal confronto dei compositi autorinforzati con quelli contenenti FV è possibile notare l'effetto negativo che tale rinforzo comporta in termini di resistenza ai carichi impulsivi e energia assorbita durante la propagazione della frattura. Infatti la presenza di fibre corte di vetro può avere un duplice effetto: le fibre possono agire da difetti in corrispondenza dei quali si verifica una maggiore concentrazione degli sforzi con instaurazione di ulteriori *crack*; possono ridurre la dissipazione energetica durante la propagazione della frattura per le limitazioni che impongono alla deformazione della matrice [78-79]. Tutto questo si traduce in valori di K_c e G_c sensibilmente inferiori della resina di riferimento pura e dei compositi SRPM, come mostrato in *tabella 5.5*.

5.7 Analisi dinamico meccaniche

In *figura 5.5* sono confrontati i sistemi compositi SRPM B8 e B8* e il materiale di riferimento PA6,6 in termini di modulo conservativo (*Storage modulus*) e fattore di perdita ($\tan \delta$) al variare della temperatura.

a)



b)

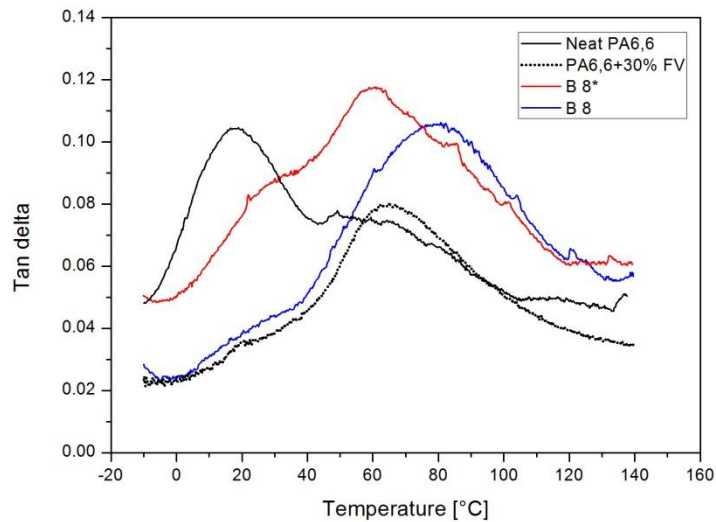


Figura 5-5 Curve del a) modulo conservativo e del b) fattore di perdita $\tan\delta$ per i compositi SRPM realizzati a partire del tessuto B_{iq} e dei riferimenti in PA6,6 in funzione della temperatura.

La risposta elastica in dinamico dei sistemi B8 e B8* è maggiore di quella relativa al materiale di riferimento. Questo risultato è valido su tutto l'intervallo di temperature analizzato. Tuttavia in questo caso, parallelamente all'incremento di G' , non si assiste ad una riduzione della capacità di smorzamento meccanico del sistema.

Infatti l'intensità del segnale del picco del $\tan \delta$ non risulta significativamente differente tra i compositi e la resina di riferimento. Dal confronto tra i due sistemi B(N) si evince che il sistema ottenuto con il processo di *hot compaction* in cui è stato introdotto uno stadio aggiuntivo di raffreddamento ad aria mostra un modulo conservativo maggiore al B8* su tutto l'intervallo di temperature. Questo estende le conclusioni relative al comportamento meccanico in condizioni statiche alla risposta ad una sollecitazione dinamica nei materiali analizzati. Inoltre il sistema B8 rispetto al B8* mostra il picco nell'andamento del segnale di $\tan \delta$ a temperature maggiori e che si attesta intorno agli 80°C anche dopo che il materiale è stato portato all'equilibrio in termini di percentuale di umidità assorbita. La differenza di circa 20°C, come evidenziato in *tabella 5.6* nella temperatura di transizione vetrosa tra i due compositi è presumibilmente legata alla maggiore cristallinità ottenuta grazie alle dinamiche più lente del raffreddamento nel processo di *hot compaction*. L'altezza del $\tan \delta$ segnala una capacità di smorzamento relativamente ridotta nel sistema B8 legata anch'essa alla presenza di una struttura più bloccata rispetto al composto B8*.

<i>Campione</i>	$G'_{0^\circ\text{C}}(\text{Mpa})$	$G'_{100^\circ\text{C}}(\text{MPa})$	$\text{Tan } \delta$ (H_{max})	$\text{Tan } \delta$ (picco °C)
PA 6,6	2631	445	0.104	19.0
PA6,6 + 30% FV	4599	1707	0.080	64.8
B8*	2469	707	0.118	61.0
B8	3662	968	0.106	79.1

Tabella 5-6 Valori relativi alle analisi dinamico-meccaniche effettuate sui compositi SRPM PA6,6 e sui materiali di riferimento

I dati in *tabella 5.7* rispecchiano le considerazioni fatte sugli andamenti del modulo conservativo e del fattore di perdita in merito sia, al confronto tra i due sistemi autorinforzati a base di PA6,6, sia al confronto con la resina di riferimento. Anche in questo caso, come fatto per i SRPM PA6, le temperature a cui sono stati valutati i moduli conservativi sono state scelte per avere informazioni sulla risposta elastica in dinamico dei sistemi rispettivamente prima e dopo la transizione vetrosa.

Per quanto concerne invece il confronto dei sistemi auto-rinforzati con quelli caricati di riferimento, in quest'ultimi l'effetto di rinforzo, dato dalla presenza di cariche inorganiche, permette al materiale di esibire una risposta elastica sensibilmente maggiore rispetto ai sistemi B8 indipendentemente dalla velocità di raffreddamento

utilizzata nel processo di *hot compaction*, risultato che risulta sempre più evidente al crescere della temperatura. La riduzione della mobilità delle catene polimeriche dovuta alla presenza delle fibre di vetro nella matrice poliammidica ha come diretta conseguenza un incremento significativo della temperatura di transizione vetrosa (T di picco del segnale $\tan \delta$) se confrontato con la resina di riferimento pura, restando tuttavia paragonabile con quella esibita dai sistemi SRPM (vedi *tabella 5.6*). La capacità di smorzamento meccanico invece, indicata dall'intensità del picco del segnale di $\tan \delta$, così come accadeva per i sistemi a base PA6, risulta compromessa dall'aggiunta del rinforzo inorganico, comportamento non riscontrato nel caso dei sistemi realizzati con una fase rinforzo di natura polimerica, i sistemi B8 e B8*.

I risultati dell'analisi dinamico-meccanica, relativa ai compositi autorinforzati PA6,6, e dei due materiali di riferimento, eseguita a 50 e 100 Hz, sono mostrati in *appendice*.

5.8 Microscopia a scansione elettronica : SEM

I risultati delle prove ad impatto sono stati supportati da un'analisi morfologica attraverso la visualizzazione delle superfici di frattura con assistenza di un microscopio a scansione elettronica. A tal riguardo la morfologia di frattura del materiale di riferimento PA6,6 non presenta caratteristiche morfologiche di rilievo (vedi *figura 5.6*).

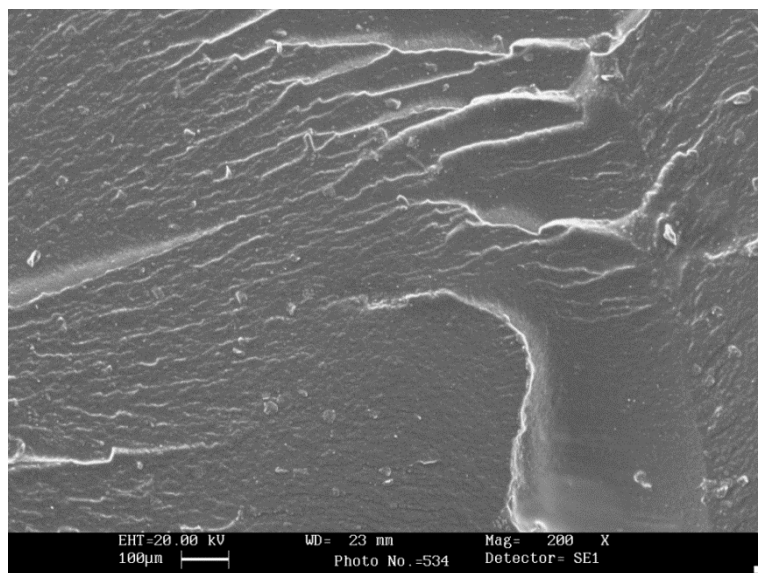
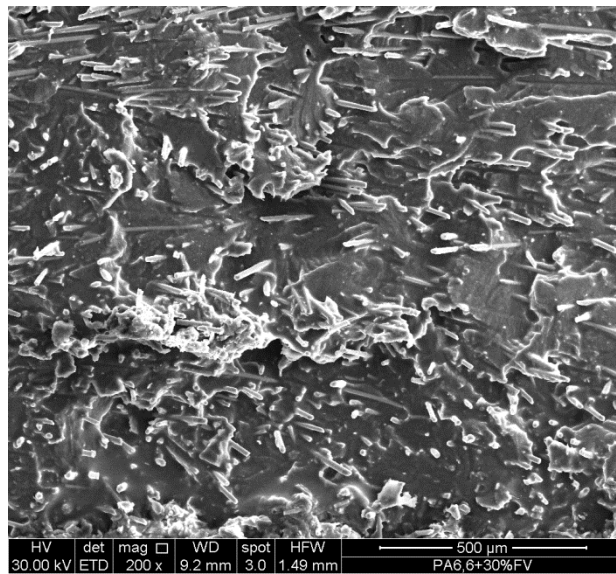
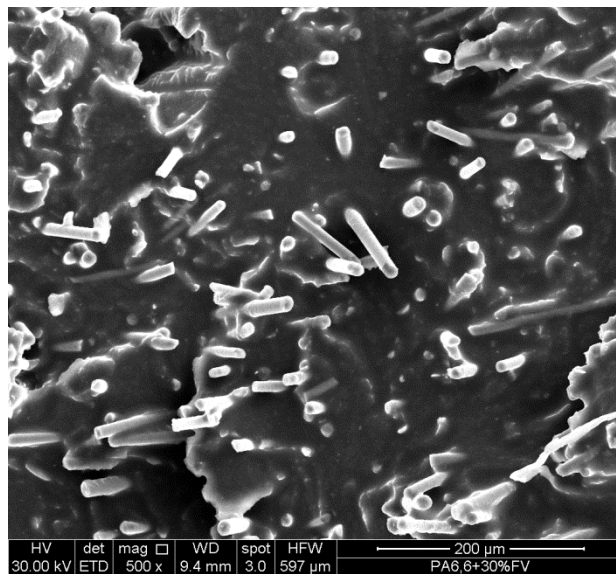


Figura 5-6 Immagine al SEM della superficie di frattura della resina PA6,6 di riferimento

a)



b)



c)

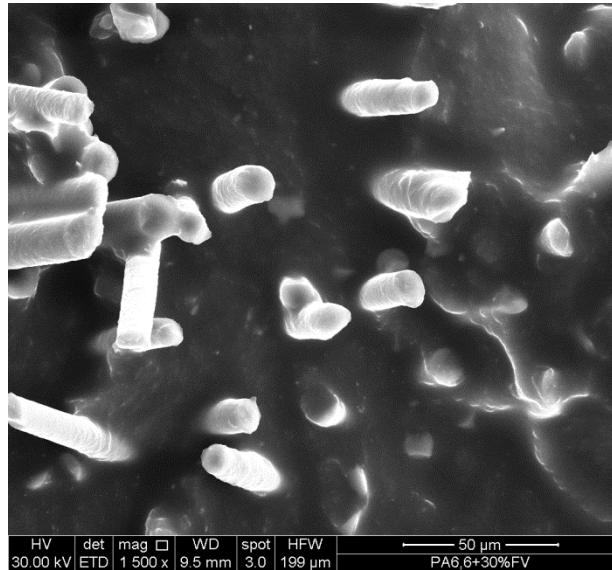
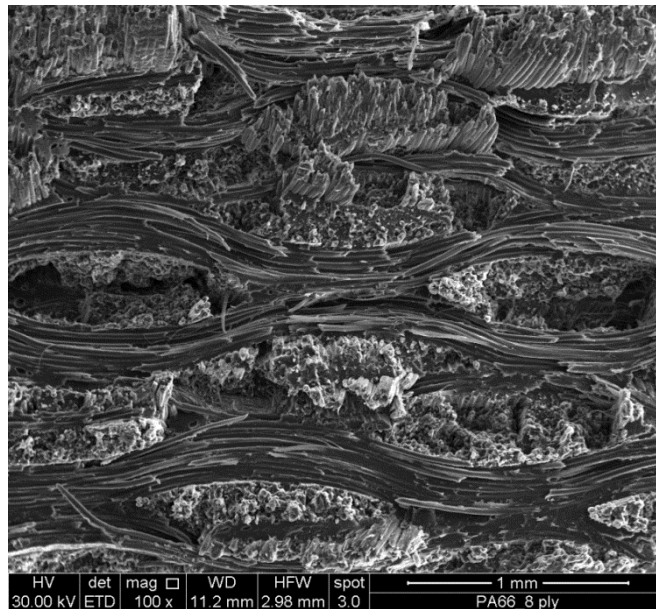


Figura 5-7 Immagini al SEM a 200X (a) 500X (b) e 1500X (c) della superficie di frattura del composito PA6.6+30%FV

Le immagini in *figura 5.7* si riferiscono a tre ingrandimenti differenti delle superfici di frattura del sistema di riferimento caricato con fibre di vetro. La presenza di tale rinforzo, ha condizionato in maniera sensibile le proprietà all'impatto dei compositi perché ha ridotto la capacità di assorbire energia della matrice durante la propagazione della frattura, inibendone la deformazione. Come è possibile notare dalle immagini anche il buon legame interfacciale tra fibre e matrice non ha consentito l'istaurarsi di fenomeni dissipativi come ad esempio la separazione tra i due costituenti. Fenomeni di questo tipo nel caso dei compositi a fibre corte in matrici duttili, rappresentano l'unico vantaggio in termini di ottimizzazione del lavoro di frattura e quindi dell'assorbimento energetico in prove ad alta velocità di deformazione.

In *figura 5.8 e 5.9* sono invece riportate le micrografie dei sistemi SRPM in poliammide 6,6 studiati. Le immagini relative ai sistemi realizzati per *hot compaction*, mostrano un'avvenuta compattazione degli strati di tessuto con fasci di fibre orientati nelle due direzioni 0 e 90°. Per entrambi i compositi la temperatura di processo scelta, è stata quindi in grado di promuovere una frazione di fibra fusa sufficiente a garantire un'adeguata impregnazione delle fibre poliammidiche. In *figura 5.8a e 5.9a* sono riportate le superfici di frattura ad un ingrandimento tale da rendere possibile la valutazione complessiva qualitativa degli avvenuti meccanismi di frattura nei compositi, a valle delle prove ad impatto Charpy.

a)



b)

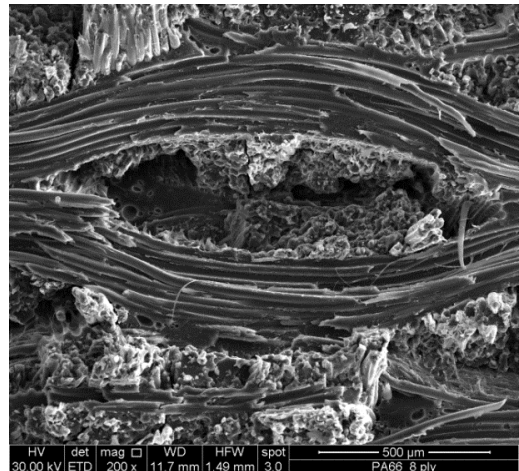
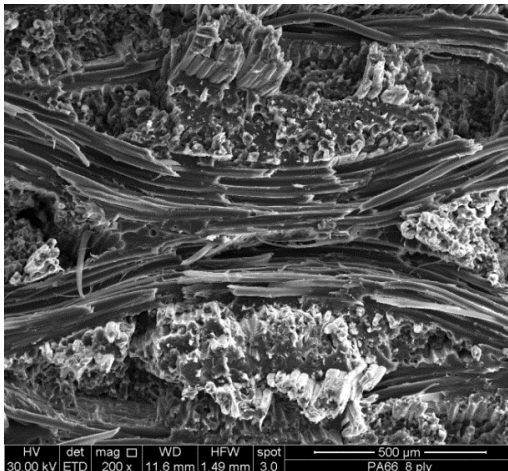
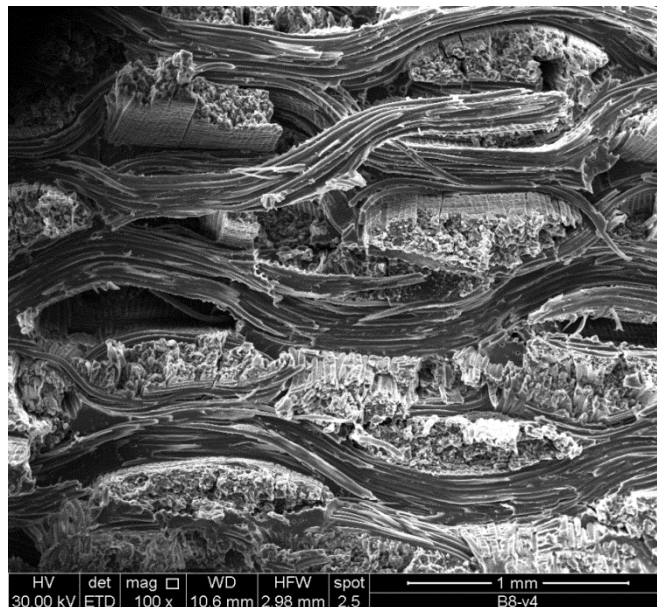


Figura 5-8 Immagini al SEM delle superfici di frattura di tutti i sistemi analizzati a due ingrandimenti: a)100 X b) 200 X del sistema B8*

a)



b)

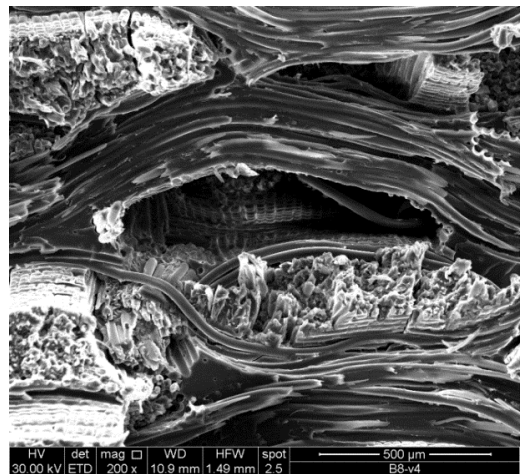
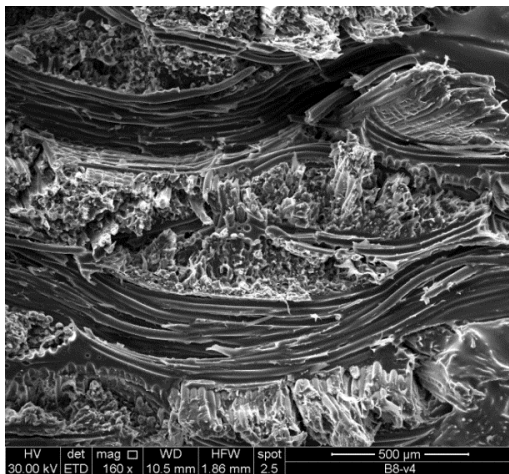


Figura 5-9 Immagini al SEM delle superfici di frattura di tutti i sistemi analizzati a due ingrandimenti: a)100 X b) 200 X del sistema B8

E' evidente che per i due compositi il principale meccanismo di frattura esibito è la rottura delle fibre. In *figura 5.8b* e *5.9b* sono riportate le micrografie ad ingrandimenti maggiori di due particolari zone della superficie di frattura per ciascun composito. Le immagini in questione hanno lo scopo di sottolineare la

presenza di ulteriori meccanismi aggiuntivi di frattura che contribuiscono significativamente all'incremento energetico della resistenza alla propagazione della frattura in questi sistemi SRPMs, come esposto nel paragrafo relativo ai risultati ad impatto. Nella prima zona (figura sulla sinistra) si nota l'avvenuta rottura delle fibre orientate nelle direzione uscente dal piano dell'immagine in modo quasi complanare ai fasci orientati nella direzione ortogonale. Dalle altre immagini (sulla destra) si nota, invece, la presenza di una cavità all'interno della superficie dovuta allo sfilamento di un intero fascio di fibre con successiva rottura delle fibre stesse ad una diversa profondità. Questo fenomeno come già discusso, ha come diretta conseguenza una maggiore dissipazione energetica durante la propagazione della frattura che si traduce a sua volta in una superiore tenacità dei compositi realizzati. La presenza di queste cavità nella superficie di frattura del composito sono probabilmente dovute ad una minore frazione di fibre fusa nella regione centrale, zona a distanza maggiore dalle piastre durante il processo di *hot compaction*. Ulteriore conferma dell'avvenimento di tali fenomeni è data dalla presenza di fasci sporgenti dal piano della superficie di frattura, sempre nella direzione uscente al piano dell'immagine.

Conclusioni

Il lavoro di ricerca del quale mi sono occupato nel corso del Dottorato ha riguardato la realizzazione di compositi autorinforzati a base di poliammidi (PA 6 e PA6,6) realizzati mediante *hot compaction* a partire da tessuti commerciali Y_{tq} e R_{tq} (PA6) e da un tessuto tecnico ad alte prestazioni B_{tq} (PA6,6), rispettivamente. Il processo è stato messo a punto previo analisi calorimetriche che hanno consentito l'individuazione di una adeguata temperatura di processo, e una fase sperimentale di ottimizzazione resa necessaria a fronte della difficoltà riscontrate specialmente nel sistema a base PA6,6. In questo caso, infatti, l'assenza di polimorfismo, tipico del PA6, ha fatto sì che il tessuto base (B_{tq}), caratterizzato da un segnale endotermico di fusione molto ristretto desse origine ad una ristretta finestra di processabilità con questo tipo di processo.

I materiali polimerici auto-rinforzati (Self Reinforced Polymeric Materials – SRPM) ottenuti sono stati sistematicamente confrontati con placche ottenute per pressofusione di resine isotrope PA6 e PA6,6, rispettivamente, in termini di proprietà termiche, meccaniche a flessione sia statiche che dinamiche, comportamento all'impatto ad alta velocità (Charpy) e caratteristiche morfologiche delle sezioni di frattura. Le osservazioni SEM sui tessuti di partenza e sulle superfici di frattura di tutti i sistemi analizzati, hanno permesso di valutare il contenuto di rinforzo nei sistemi e di analizzarne i caratteristici meccanismi di frattura. In tutti i casi, la qualità della compattazione effettivamente ottenuta è stata stimata mediante un'analisi agli ultrasuoni C-scan e sugli stessi sistemi sono state condotte prove ad impatto a bassa velocità (caduta del dardo).

Ulteriori analisi hanno riguardato l'influenza del numero di strati costituenti per i sistemi a base PA6 e della velocità di raffreddamento del laminato a base PA6,6 sulle prestazioni ultime dei laminati prodotti.

Infine, al fine di ricavare maggiori informazioni riguardo all'applicabilità di questa tipologia di sistemi in sostituzione di materiali attualmente impiegati in applicazioni semi-strutturali come, ad esempio, in campo automobilistico, è stato considerato un ulteriore confronto con una poliammide commerciale caricata con il 30% di fibre di vetro.

I principali risultati ottenuti possono essere così riassunti:

- I laminati presi in considerazione hanno una struttura costituita da fibre di rinforzo e matrice con la stessa natura polimerica. La compattazione avviene per fusione selettiva di una piccola frazione superficiale di ciascuna fibra del tessuto e successiva ricristallizzazione della stessa a formare la matrice del composito.
- Le analisi calorimetriche hanno dimostrato che le condizioni di processo non alterano significativamente la cristallinità dei polimeri di base. Il lieve aumento dell'entalpia di fusione registrato nella prima fase di riscaldamento dei materiali compositi potrebbe essere attribuito ad un effetto nucleante del rinforzo residuo durante la fase di raffreddamento che favorisce la creazione di strutture cristalline con un grado di perfezione maggiore nella frazione di fibra fusa. Per i sistemi a base PA6 la variazione geometrica del segnale di

fusione lascia ipotizzare una scomparsa della fase γ , presente nei tessuti di partenza Y_{iq} e R_{iq} , a vantaggio di una forma cristallina α , termodinamicamente più stabile e meccanicamente più performante. La differente velocità di raffreddamento impiegata per la realizzazione dei laminati a base PA6,6 condiziona significativamente la cristallinità dei sistemi. Infatti un raffreddamento più lento induce un incremento di tale parametro da attribuire quindi alla sola fase matrice del sistema.

- Misurazioni del diametro delle fibre effettuate nei compositi e nei tessuti di partenza hanno mostrato un'indipendenza dalla velocità di raffreddamento del processo di *hot compaction* sulla frazione di fibra fusa (per i PA6,6 SRPMs) e una diminuzione percentuale di tale parametro in funzione del numero di strati N (per i PA6 SRPM), con conseguente incremento quantitativo della fase rinforzo al crescere dello spessore dei sistemi.
- Le prove meccaniche a flessione hanno confermato che i compositi realizzati mostrano una rigidità e una resistenza flessionale significativamente maggiori dei materiali di riferimento puri PA6 e PA6,6. Questo effetto risulta più pronunciato per i sistemi a base di poliammide 6,6 (tessuto B_{iq}). Per i sistemi a base PA6, invece, all'aumentare degli strati coinvolti e, quindi, del contenuto di rinforzo, si osserva un aumento delle prestazioni a flessione in termini di modulo e di resistenza. Inoltre anche la velocità di raffreddamento utilizzata nel processo dei compositi a base PA6,6 ha un effetto rilevante su tali prestazioni. In particolare una matrice più cristallina riesce a sostenere con maggiore efficacia la tendenza all'instabilità delle fibre nella zona sollecitata a compressione e garantisce al composito risposte meccaniche superiori rispetto a quello in cui la matrice è meno cristallina.
- Le prove di impatto ad alta (Charpy) e bassa (caduta del dardo) velocità hanno indicato una riduzione della tenacità progressiva al crescere del numero di strati per i compositi a base di PA6 e quindi del contenuto di rinforzo confermando il noto bilancio tra rigidità e tenacità dei materiali. Tuttavia, benefici sono stati rilevati nel caso dei materiali autorinforzati a base di tessuto ibrido (R_{iq}), nel qual caso, in determinate condizioni di spessore, grazie proprio alla presenza di una piccola percentuale di fibre estranee di natura poliuretanica, con temperatura di fusione più elevata, si è registrata una minore qualità di compattazione dei prodotti. Questo aspetto ha favorito il verificarsi di fenomeni altamente dissipativi dal punto di vista energetico, come evidenziato anche dall'analisi morfologica sulle superfici di frattura.
Per i sistemi a base PA6,6 l'elevata tenacità riscontrata risulta indipendente dalla velocità di raffreddamento utilizzata nel processo. Quindi il principale meccanismo di danno è quello di rottura delle fibre. Anche in questo caso, tuttavia, l'analisi morfologica delle superfici di frattura ha dimostrato il

verificarsi di meccanismi aggiuntivi dissipativi come la separazione fibra/matrice nella direzione delle fibre (debonding) e lo sfilamento delle fibre (pull out).

- L'analisi agli ultrasuoni condotta sulle due famiglie di placche di compositi PA6 SRPMs ha dimostrato che la qualità di compattazione diminuisce sempre all'aumentare dello spessore ed è significativamente più alta per i laminati realizzati a partire dal tessuto Y_{tq} , in cui sembra si sia ottenuta la completa compattazione. Nel caso dei compositi ibridi, a base di R_{tq} , invece, la presenza di fibre di natura differente fa in modo che le condizioni di processo utilizzate comportino una minore compattazione dei prodotti. Questa condizione, confermata dalle analisi morfologiche al SEM, è la principale responsabile del verificarsi di fenomeni dissipativi durante la propagazione del danno evidenziati anche dalle prove ad impatto a bassa velocità (caduta del dardo) e, conseguentemente, da origine a compositi con migliorata duttilità, ponendo le basi per lo sviluppo di nuovi sistemi in grado di combinare elevati requisiti di rigidità e tenacità.
- Tutti i sistemi compositi analizzati, indipendentemente dalla tipologia di tessuto di base, mostrano un modulo conservativo maggiore della resina pura di riferimento sull'intero intervallo di temperature considerato e, nel caso dei sistemi a base PA6, una minore capacità di smorzamento meccanico. L'effetto dello spessore è maggiormente pronunciato per i campioni ottenuti a partire dal tessuto di puro PA6 (Y), per i quali vi è una riduzione del modulo conservativo all'aumentare del numero di strati e quindi dello spessore del campione, mentre la velocità di raffreddamento influenza significativamente sia la risposta elastica alla sollecitazione dinamica (modulo conservativo) sia la temperatura di transizione vetrosa (picco del segnale del $\tan \delta$) dei sistemi a base PA6,6 (B), garantendo prestazioni migliori per il composito più cristallino.
- Infine il confronto dei sistemi ottenuti per *hot compaction* con compound commerciali ha confermato l'applicabilità dei sistemi studiati per la realizzazione di componenti per auto, oggi prodotti con materiali plastici rinforzati con fibre di vetro. I valori specifici di modulo e resistenza a flessione sono risultati confrontabili grazie alla bassa densità dell'unico e/o principale componente di base dei sistemi SRPMs realizzati. Analisi morfologiche sulle superfici di frattura a valle delle prove ad impatto ad alta velocità hanno mostrato che in quest'ultimi sistemi si verifica il solo coinvolgimento della matrice mentre le fibre di vetro agiscono come inclusioni fragili in una matrice duttile limitandone la deformazione e riducendone così la capacità di assorbire energia durante la propagazione della frattura stessa. Questa considerazione consente di intravedere interessanti prospettive di impiego per i sistemi SRPM oggetto della presente ricerca.

Appendice

Dipendenza dei parametri dinamico-meccanici dalla frequenza di sollecitazione per i sistemi a base PA6

In figura 1 e 2 sono riportati gli andamenti del modulo conservativo G' e del fattore di perdita $\tan \delta$ per i compositi realizzati a partire dai tessuti in PA6 Y_{tq} e R_{tq} alle tre frequenze di 1, 50 e 100 Hz.

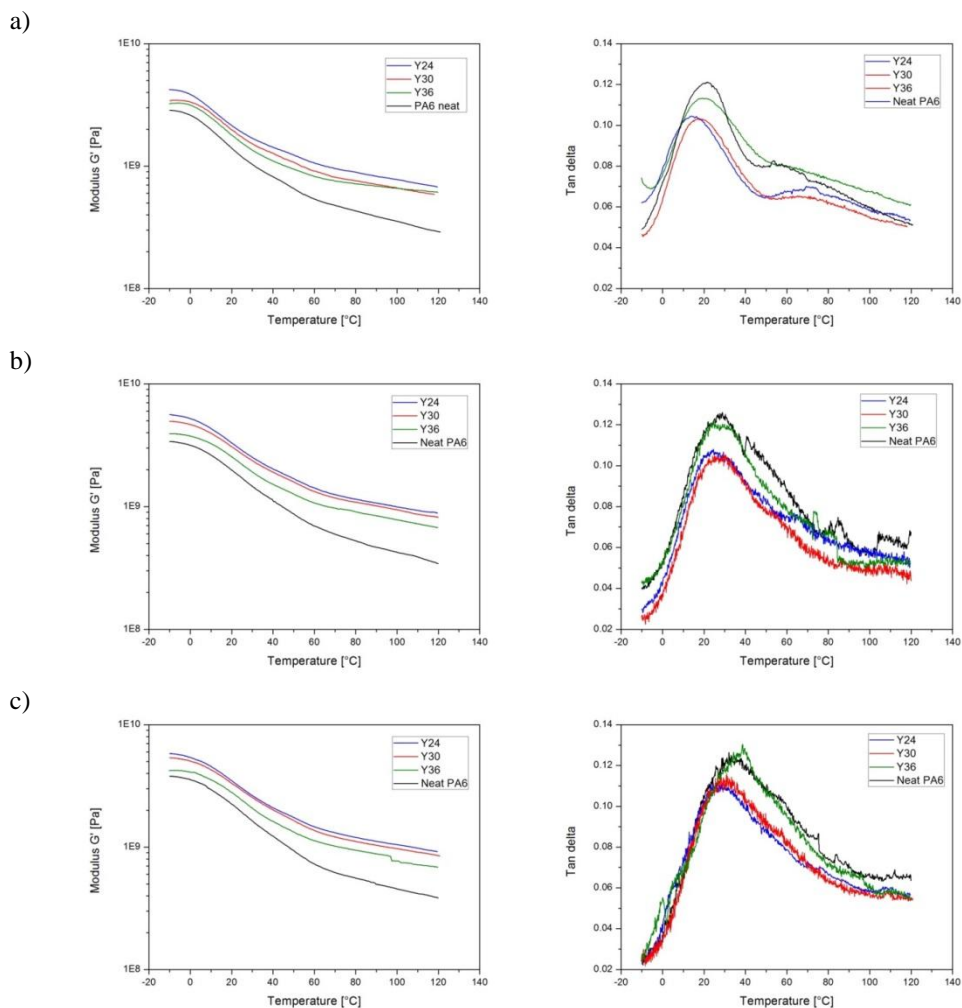


Figura 1: modulo conservativo e fattore di perdita dei compositi Y sollecitati ad una frequenza di a) 1Hz, b) 50 Hz e c) 100 Hz

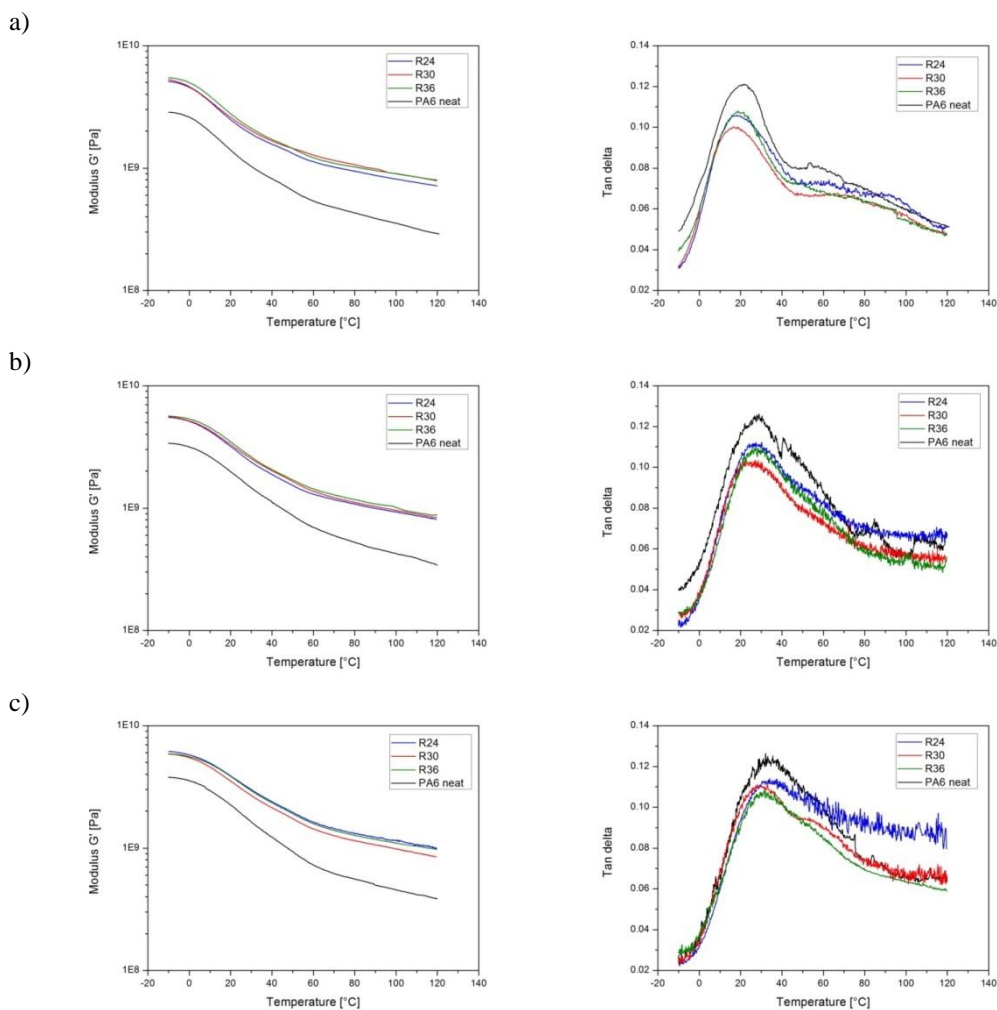


Figura 2: modulo conservativo e fattore di perdita dei compositi R sollecitati ad una frequenza di a) 1Hz, b) 50 Hz e c) 100 Hz

L'incremento della frequenza di sollecitazione non altera gli andamenti relativi dei parametri dinamico meccanici dei sistemi compositi già discussi nel *capitolo 4*. La componente elastica del modulo complesso risulta quindi essere, per entrambi i sistemi, maggiore di quella esibita della resina poliammidica di riferimento, per tutto l'intervallo di temperature analizzato e per le tre frequenze di sollecitazione. La

maggiore rigidità dovuta all'effetto di rinforzo conferito dalle fibre poliammidiche è amplificato dalla temperatura alla quale viene sollecitato il sistema: a T più alte il salto tra G' di (R,Y)(N) e G' di PA6 aumenta per tutte le frequenze studiate. Inoltre come avveniva ad 1 Hz, nel caso del composito realizzato da Y_{tq} si ha una decrescita del modulo G' all'aumentare del numero di strati anche per frequenze di sollecitazione superiori. Quest'effetto non si riscontra nei composti R a nessuna delle frequenze analizzate, ed è probabilmente dovuto all'incremento di spessore che nel caso dei composti Y è più sensibile all'aggiunta di strati di tessuto. Per chiarezza in *tabella 1, 2 e 3* si riportano i valori del modulo conservativo, valutato a 0°C e a 100°C, e i valori dell'intensità e della temperatura di picco dei $\tan \delta$ di tutti i sistemi analizzati per le tre frequenze di sollecitazione utilizzate.

<i>1 Hz</i>	$G'_{0^{\circ}\text{C}}(\text{Mpa})$	$G'_{100^{\circ}\text{C}}(\text{MPa})$	$\text{Tan } \delta$ (H _{max})	$\text{Tan } \delta$ (picco °C)
Neat PA6	2588	354	0.120	21.6
Y 24	3879	777	0.104	14.0
Y 30	3502	666	0.104	17.9
Y 36	3127	605	0.113	19.7
R 24	4795	814	0.106	18.1
R 30	4967	946	0.100	18.2
R 36	4646	931	0.108	19.1

Tabella 1: valori relativi alle analisi dinamico-meccaniche effettuate sui composti SRPM e sul riferimento in PA6 a 1 Hz

<i>50 Hz</i>	$G'_{0^{\circ}\text{C}}(\text{Mpa})$	$G'_{100^{\circ}\text{C}}(\text{MPa})$	$\text{Tan } \delta$ (H_{max})	$\text{Tan } \delta$ (picco $^{\circ}\text{C}$)
Neat PA6	3156	423	0.126	27.7
Y 24	5209	995	0.108	24.5
Y 30	4665	941	0.106	27.0
Y 36	3749	779	0.122	29.8
R 24	5104	930	0.113	26.9
R 30	5159	959	0.105	24.5
R 36	5349	1014	0.111	27.2

Tabella 2: valori relativi alle analisi dinamico-meccaniche effettuate sui compositi SRPM e sul riferimento in PA6 a 50 Hz

<i>100 Hz</i>	$G'_{0^{\circ}\text{C}}(\text{Mpa})$	$G'_{100^{\circ}\text{C}}(\text{MPa})$	$\text{Tan } \delta$ (H_{max})	$\text{Tan } \delta$ (picco $^{\circ}\text{C}$)
Neat PA6	3544	456	0.129	32.0
Y 24	5399	1047	0.112	28.2
Y 30	5038	971	0.116	30.9
Y 36	4081	770	0.132	38.4
R 24	5766	1154	0.115	33.4
R 30	5466	984	0.111	29.0
R 36	5607	1098	0.110	31.6

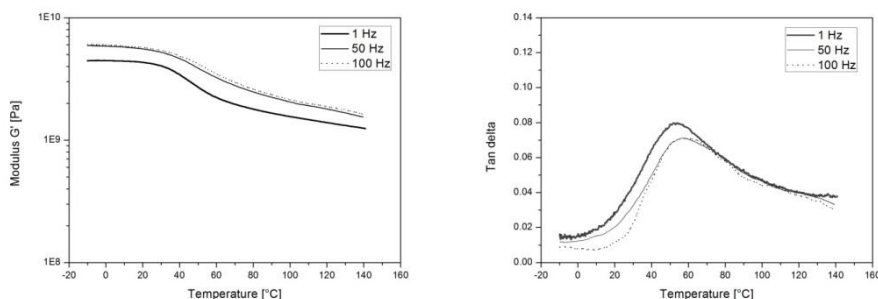
Tabella 3: valori relativi alle analisi dinamico-meccaniche effettuate sui compositi SRPM e sul riferimento in PA6 a 100 Hz

Anche l'incremento nella temperatura del picco del $\tan \delta$ all'aumentare del numero di strati impiegati per l'ottenimento dei compositi, che si verifica per i sistemi Y e probabilmente dovuto ad una struttura via via più bloccata grazie ad un maggior contenuto di rinforzo, come valutato qualitativamente con la riduzione percentuale del diametro delle fibre, è assente nei campioni R qualsiasi sia la frequenza di sollecitazione impiegata. Conforme alle aspettative è invece l'andamento della curva del fattore di perdita in funzione della frequenza, il cui picco si sposta verso T più elevate passando da 1 a 100 Hz. Infine il lieve incremento della sua intensità al crescere della frequenza per tutti i sistemi analizzati è probabilmente attribuibile alla presenza di vuoti nei sistemi il cui effetto di smorzamento è amplificato da una frequenza di sollecitazione maggiore.

Dipendenza dei parametri dinamico-meccanici dalla frequenza di sollecitazione per il confronto Y36 e PA6 + 30% FV

Per maggiore efficacia nel confronto tra gli andamenti dei parametri dinamico meccanici in funzione della temperatura a tre diverse frequenze tra i materiali self reinforced e il sistema tradizionale caricato con fibre di vetro è stata scelta la configurazione Y36 che presenta uno spessore dei campioni simile. In *figura 3* sono quindi riportati gli andamenti del modulo conservativo G' e del fattore di perdita $\tan \delta$ per il composito tradizionale PA6+30%FV e per il sistema self reinforced Y36 al variare della frequenza di sollecitazione imposta dall'analizzatore dinamico-meccanico. Gli andamenti di tali parametri non sono qualitativamente differenti a frequenze maggiori rispetto a quelli ottenuti ad 1 Hz e discussi nel capitolo 4. L'incremento di G' per entrambi i materiali è più marcato nel passaggio da 1 a 50 Hz rispetto a quello riscontrato passando da 50 a 100Hz. La principale differenza nella risposta dei due materiali proviene dall'analisi del picco del $\tan \delta$ in funzione della frequenza di sollecitazione.

a)



b)

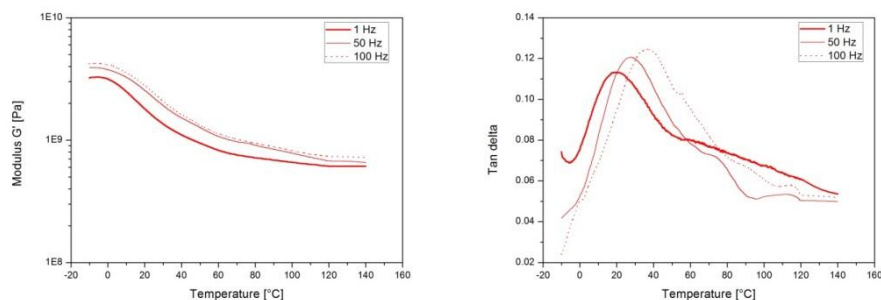


Figura 3: modulo conservativo e fattore di perdita al variare delle frequenze per i compositi a) PA6+30FV e b) Y36

Per i due sistemi tale picco si sposta verso T maggiori, ma, nel caso della resina caricata con il rinforzo inorganico l'intensità si riduce passando a 50 e a 100 Hz. Questo comportamento non è presente nel sistema in cui il rinforzo sono fibre di natura polimerica in cui si ha addirittura un aumento dell'intensità del picco probabilmente dovuta alla presenza di vuoti nel sistema. In tabella 4, 5 e 6, si riportano i parametri relativi a tale confronto per le tre frequenze utilizzate.

1 Hz	$G'_{0^{\circ}\text{C}}$ (Mpa)	$G'_{100^{\circ}\text{C}}$ (MPa)	$\text{Tan } \delta$ (H_{max})	$\text{Tan } \delta$ (picco $^{\circ}\text{C}$)
PA6+30%FV	4456	1559	0.080	51.5
Y 36	3127	605	0.113	19.7

Tabella 4: valori relativi alle analisi dinamico-meccaniche effettuate sui compositi PA6+30%FV e Y36 a 1 Hz

50 Hz	G' 0°C(Mpa)	G' 100°C (MPa)	Tan δ (H_{max})	Tan δ (picco °C)
PA6+30%FV	5851	2050	0.074	56.9
Y 36	3749	778	0.122	25.3

Tabella 5: valori relativi alle analisi dinamico-meccaniche effettuate sui compositi PA6+30%FV e Y36 a 50 Hz

100 Hz	G' 0°C(Mpa)	G' 100°C (MPa)	Tan δ (H_{max})	Tan δ (picco °C)
PA6+30%FV	6237	2434	0.075	60.0
Y 36	4111	819	0.132	38.6

Tabella 6: valori relativi alle analisi dinamico-meccaniche effettuate sui compositi PA6+30%FV e Y36 a 100 Hz

Dipendenza dei parametri dinamico-meccanici dalla frequenza di sollecitazione per i sistemi a base PA6,6.

In *figura 4* sono riportati gli andamenti del modulo conservativo G' e del fattore di perdita tan δ per i compositi realizzati a partire dal tessuto in PA6,6 B_{iq} e del materiale della resina isotropa di riferimento, alle tre frequenze di sollecitazione: 1, 50 e 100 Hz.

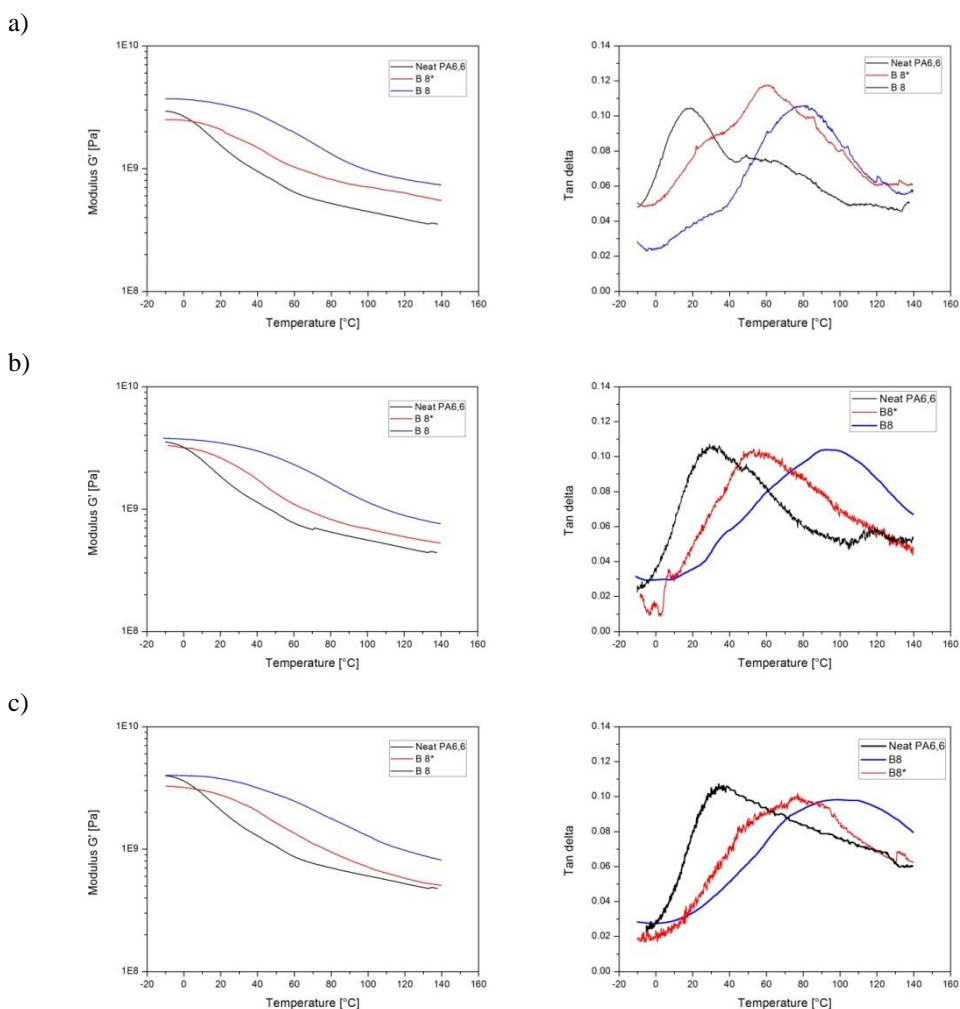


Figura 4: modulo conservativo e fattore di perdita dei compositi B e del riferimento in PA6,6 sollecitati ad una frequenza di a) 1Hz, b) 50 Hz e c) 100 Hz

Anche nel caso dei sistemi in PA6,6, le valutazioni che è possibile fare a frequenze più alte di 1 Hz non sono diverse da quelle già espresse nel capitolo 5. La componente elastica del modulo complesso risulta quindi essere, per il sistema B8 maggiore di quella esibita della resina poliammidica pura di riferimento, per tutto l'intervallo di temperature analizzato, e per le tre frequenze di sollecitazione utilizzate. Il sistema B8* si comporta in maniera simile, tuttavia a temperature

inferiori alla T_g della resina isotropa la sua risposta elastica risulta inferiore a quella del materiale di riferimento. Comportamento che si inverte al crescere della temperatura grazie al maggiore effetto del rinforzo esibito dalle fibre. Il sistema ottenuto con il processo di *hot compaction*, in cui è stato introdotto uno stadio aggiuntivo di raffreddamento forzato con aria, mostra un modulo conservativo maggiore al B8* su tutto l'intervallo di temperature. Tale effetto risulta amplificato ad alte temperature all'aumentare della frequenza di sollecitazione, come sottolineato dai valori del modulo conservativo valutati a 0 e a 100°C e riportati in *tabella 7,8,e 9* per entrambi i sistemi.

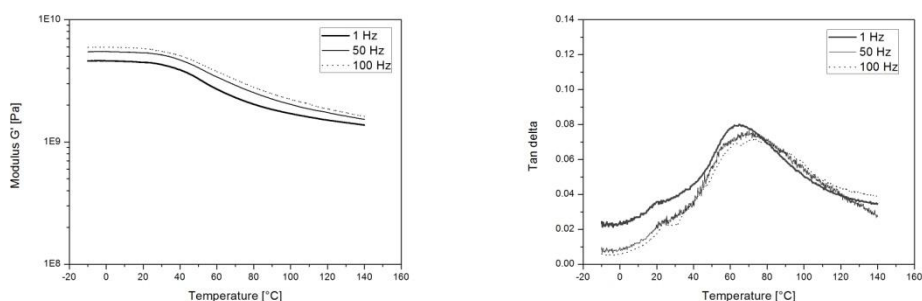


Figura 5: modulo conservativo e fattore di perdita del composito PA6,6+30%FV sollecitati ad una frequenza di 1Hz, 50 Hz e 100 Hz

<i>1 Hz</i>	$G'_{0^{\circ}\text{C}}$ (Mpa)	$G'_{100^{\circ}\text{C}}$ (MPa)	$\text{Tan } \delta$ (H_{max})	$\text{Tan } \delta$ (picco $^{\circ}\text{C}$)
Neat PA 6,6	2631	445	0104	19.0
PA6,6 + 30% FV	4599	1707	0.080	64.8
B8	3662	968	0.106	79.1
B8*	2469	707	0118	61.0

Tabella 7: valori relativi alle analisi dinamico-meccaniche effettuate sui compositi SRPM a base PA6,6 e dei riferimenti a 1 Hz

<i>50 Hz</i>	$G'_{0^{\circ}\text{C}}(\text{Mpa})$	$G'_{100^{\circ}\text{C}}(\text{MPa})$	$\text{Tan } \delta$ (H_{max})	$\text{Tan } \delta$ (picco $^{\circ}\text{C}$)
Neat PA 6,6	3178	559	0.107	29.1
PA6,6 + 30% FV	5473	2032	0.077	69.5
B8	3496	1071	0.105	93.6
B8*	3025	661	0.103	60.0

Tabella 8: valori relativi alle analisi dinamico-meccaniche effettuate sui compositi SRPM a base PA6,6 e dei riferimenti a 50 Hz

<i>100 Hz</i>	$G'_{0^{\circ}\text{C}}(\text{Mpa})$	$G'_{100^{\circ}\text{C}}(\text{MPa})$	$\text{Tan } \delta$ (H_{max})	$\text{Tan } \delta$ (picco $^{\circ}\text{C}$)
Neat PA 6,6	3616	562	0.108	36.5
PA6,6 + 30% FV	5946	2235	0.071	70.8
B8	3990	1279	0.098	102.3
B8*	3187	711	0.103	76.2

Tabella 9: valori relativi alle analisi dinamico-meccaniche effettuate sui compositi SRPM a base PA6,6 e dei riferimenti a 100 Hz

Conforme alle aspettative sono invece gli andamenti delle curve del fattore di perdita in funzione della frequenza, il cui picco si sposta verso T più elevate passando da 1 a 100 Hz, per entrambi i sistemi, e la cui intensità non risulta condizionata in modo significativo al variare di tale parametro, almeno per le tre frequenze utilizzate. I test effettuati sul composito tradizionale PA6,6+30%FV rendono evidente un comportamento elastico più performante di quest'ultimo rispetto alla resina pura e ai sistemi SRPMs. Inoltre come accadeva per il sistema

omologo a base PA6 si assiste ad uno spostamento del picco del segnale di $\tan \delta$ verso temperature sempre maggiori e ad una leggera diminuzione della sua intensità, al crescere della frequenza di sollecitazione (*figura 5*).

Riferimenti

1. World Commission on Environment and Development, 'Our common future', 1987, Oxford University Press, Oxford, UK.
2. Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 on end of life Vehicles.
3. Stein R.S., '*Polymer recycling: opportunities and limitations*', 1992, Proceedings of the national academy of sciences (USA), 89,835-839.
4. Stein R.S., 'Polymer Recycling: thermodynamics and economics', 1994, American Chemical Society-Plastics, Rubber and Paper Recycling: a pragmatic approach-,208,27-46.
5. Cornell D.D., 'Plastics recycling: an overview', 1994, American Chemical Society- Plastics, Rubber and Paper Recycling: a pragmatic approach-,208, 72-79
6. Greenfield P., 'Journey's End for Old Plastics', 1996, *Professional Engineering*, 9 (4), 14-15
7. Prioleau R.M., '*Recycling of polypropylene*', 1994, American Chemical Society- Plastics, Rubber and Paper Recycling: a pragmatic approach-,208, 80-80
8. M.L. Kohan, *Nylon Plastics Handbook*, Munich, 1995
9. Carlson E, Nelson K. *Nylon under the hood: history of innovation*. AutomotEng 1996;104:84-9.
10. Guyot H. VERTON in Long Fibres. PlastModElastom 1985;37(5):44-5.
11. Toll S, Aronsson C-G. *Notched strength of long- and short-fibre reinforced polyamide*. Comp Sci Technol 1992;46:43-54.
12. Belbin GR, Staniland PA. *Advanced thermoplastics and their composites*. Philos Trans RoySocLond A Math Phys Sci 1987;322:451-64
13. Bailey RS, Davies M, Moore DR. Processing property characteristics for long glass fibre reinforced polyamide. Composites 1989;20:453-60
14. Thomason JL. Structure-property relationships in glass reinforced polyamide. 1: The effect of fibre content. PolymCompos 2006;27:552-62

15. Thomason JL. *Structure–property relationships in glass reinforced polyamide: The effects of average fibre diameter and diameter distribution*. PolymCompos 2007;27:331–43
16. Thomason JL. *Structure–property relationships in glass reinforced polyamide.: Effects of hydrolysis ageing on the dimensional stability and performance of short glass-fibre reinforced polyamide* 66.PolymCompos 2007;27:344–54
17. Saheb DN, Jog JP (1999) AdvPolymTechnol 18:351
18. Barkoula NM, Peijs T, Schimanski T, Loos J (2005) Polym Compos 26:114
19. Banik K, Abraham TN, Karger-Kocsis J (2007) Macromol Mater Eng 292:1
20. Peijs T (2003) Mater Today 6:30
21. Alcock B, Cabrera NO, Barkoula NM, Loos J, Peijs T (2006) Composites Part A 37:716
22. Pegoretti A (2007) Express Polym Lett 1:710
23. Cabrera N, Alcock B, Loos J, Peijs T (2004) Proc InstnMechEng 218:145
24. Bhat GS, Gulgunje P, Desai K (2008) Express Polym Lett 2:49
25. Poulakis JG, Varelidis PC, Papaspyrides CD (1997) AdvPolymTechnol 16:313
26. Ehrig RJ (1992) *Plastics recycling: products and processes*. Carl HanserVerlag, Munich
27. Guillet JE (1979) J ApplPolym Sci 35:599
28. Pornnimit B, Ehrenstein GW. *Extrusion of self-reinforced polyethylene*.AdvPolymTechnol 1991;11:91–8.
29. Kornfield J, Kimata S, Sakurai T, Nozue Y, Kasahara T, Yamaguchi N,Karino T, hibayamaM.*Molecular aspects of flow-induced crystallization of polymers*. ProgTheor Phys Supp 2008:10–6

30. Prox M, Pornnimit B, Varga J, Ehrenstein GW. *Thermo analytical investigations of self-reinforced polyethylene*. J ThermAnal 1990;36:1675–84.
31. Prox M, Ehrenstein GW. *Polypropylene beim Spritzgiesen eigenverstärken*. Kunstst 1991;81:1057–60.
32. Allan SP, Bevis IM, Zadhoush A. *The development and application of shear controlled orientation technology*. Iran J PolymSciTechnol 1995;4:50–5.
33. Ogbonna CI, Kalay G, Allan PS, Bevis MJ. *The self-reinforcement of polyolefins produced by shear controlled orientation in injection molding*. J ApplPolym Sci 1995;58:2131–5.
34. Zhang G, Jiang L, Shen KZ, Guan Q. *Self-reinforcement of high-density polyethylene/low density polyethylene prepared by oscillating packing injection molding under low pressure*. J ApplPolymSci 1999;71:799–804.
35. Zhang AY, Jisheng E, Allan PS, Bevis MJ. *Enhancement in microfatigue resistance of UHMWPE and HDPE processed by SCORIM*. JMater Sci 2002;37:3189–98.
36. Houshyar S, Shanks RA, Hodzic A (2005) J ApplPolymSci 96:2260
37. Alcock B, Cabrera NO, Barkoula NM, Loos J, Peijs T (2006) Composites Part A 37:716
38. Hine PJ, Ward IM, Jordan ND, Olley R, Bassett DC (2003) Polymer 44:1117
39. Ward IM, Hine PJ (2004) Polymer 45:1413
40. Hine PJ, Ward IM, Jordan ND, Olley RA, Bassett DC (2001) J MacromolSci Phys 40:959
41. Hine PJ, Ward IM (2004) J ApplPolymSci 91:2223
42. Ward IM, Hine PJ (1997) PolymEngSci 37:1809
43. Hine PJ, Ward IM. *High stiffness and high impact strength polymer composites by hot compaction of oriented fibers and tapes*. In: Balta-Calleja FJ, Michler GH, editors. Mechanical properties of polymers based on nanostructure and morphology. Boca Raton: CRC Press; 2005. p. 677–98

44. Ward IM, Hine PJ. *Novel composites by hot compaction of fibers*. PolymEng Sci 1997;37:1809–14.
45. El-Maaty MIA, Bassett DC, Olley RH, Hine PJ, Ward IM. *The hot compaction of polypropylene fibres*. J Mater Sci 1996;31:1157–63.
46. Teckoe J, Olley RH, Bassett DC, Hine PJ, Ward IM. *The morphology of woven polypropylene tapes compacted at temperatures above and below optimum*. J Mater Sci 1999;34:2065–73.
47. Alcock B, Cabrera N, Barkoula N, Spoelstra A, Loos J, Peijs T. *The mechanical properties of woven tape all-polypropylene composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2007;38(1):147-161
48. Ward IM, Hine PJ. *The science and technology of hot compaction*. Polymer.2004;45(5):1413-1427
49. Karger-Kocsis J, Bárány T. *Single-polymer composites (SPCs): Status and future trends*. Composites Science and Technology. 2014;92(0):77-94.
50. Barkoula NM, Peijs T, Schimanski T, Loos J. *Processing of single polymer composites using the concept of constrained fibers*. PolymerComposites. 2005;26(1):114-120.
51. Rein DM, Vaykhansky L, Khalfin RL, Cohen Y. *Controlling the properties of singlepolymer composites by surface melting of the reinforcing fibers*. Polymers for Advanced Technologies. 2002;13(10-12):1046-1054.
52. Yadav YS, Jain PC. *Melting behaviour of oriented isotactic polypropylene*. Thermochimica Acta. 1987;117:97-103.
53. El Maaty MIA, Bassett DC, Olley RH, Hine PJ, Ward IM. *The hot compaction of polypropylene fibres*. Journal of Materials Science. 1996;31(5):1157-1163
54. Hine PJ, Ward IM. *Hot compaction of woven poly(ethylene terephthalate) multifilaments*. Journal of AppliedPolymer Science. 2004;91(4):2223-2233.
55. Hine PJ, Ward IM, Jordan ND, Olley R, Bassett DC. *The hot compaction behaviour of woven oriented polypropylene fibres and tapes. I. Mechanicalproperties*. Polymer. 2003;44(4):1117-1131.

56. Amer MS, Ganapathiraju S. *Effects of processing parameters on axial stiffness of selfreinforced polyethylene composites*. Journal of Applied Polymer Science. 2001;81(5):1136-1141.
57. Houshyar S, Shanks RA, Hodzic A. *Influence of Different Woven Geometry in Poly(propylene) Woven Composites*. Macromolecular Materials and Engineering. 2005;290(1):45-52.
58. Peijs T. *Composites for recyclability*. Mater Today 2003;6:30–5.
59. Ying Gong, Guisheng Yang. *Manufacturing and physical properties of all-polyamide composites*. J Matter Sci. 2009.
60. D. Bhattacharyya, P. Maitrot, S. Fakirov. *Polyamide 6 single polymer composites*. eXPRESS Polymer Letters Vol 3, No8. 2009.
61. Ying Gong, Andong Liu, Guisheng Yang. *Polyamide single polymer composites prepared via in situ anionic polymerization of ϵ -caprolactam*. Composites :Part A. 2010.
62. Hine, Ward. *Hot compaction of Woven Nylon 6,6 Multifilaments*. Journal of applied Polymer Science, Vol.101,991-997. 2006.
63. Scarponi C. and Valente M. (2006) ‘An application of a new ultrasonic technique to jute composite laminates subjected to low velocity impacts’, International Journal of Materials and Production Technology, Vol. 26, pp.6-18
64. Cesim Atas, Onur Sayman. *An overall view on impact response of woven fabric composite plates*. Composite Structures 82 (2008) :336–345
65. Jang-Kyo Kim, Man-Lung Sham. *Impact and delamination failure of woven-fabric composites*. Composites Science and Technology 60 (2000): 745-761
66. Cantwell WJ, Morton J. *The impact resistance of composite materials-a review*. Composites 1991;22:347–62
67. Belingardi G, Vadori R. *Low velocity impact tests of laminate glass-fiber-epoxy matrix composite material plates*. Int J Impact Eng 2002;27:213–29
68. Davies GAO, Zhang X. *Impact damage prediction in carbon composite structure*. Int J Impact Eng 1994;16(1):149–70

69. Cantwell WJ, Morton J. *Detection of impact damage in CFRP laminates*. Compos Struct 1985;3:241–57
70. Tien-Wei Shyr, Yu-Hao Pan. *Impact resistance and damage characteristics of composite laminates*. Composite Structures 62 (2003):193–203
71. *Il controllo di accettazione di materiali fibrorinforzati per il rinforzo strutturale*. Prof. Carlo Poggi e Ing. Giulia Fava - Dipartimento di Ingegneria Strutturale Politecnico di Milano
72. Yasuniwa M, Tsubakihara S, Sugimoto Y, Nakafuku C. *Thermal analysis of the double-melting behavior of poly(L-lactic acid)*. J PolymSci Part B Polym Phys 2004;42:25e32.
73. Wei CL, Chen M, Yu FE. *Temperature modulated DSC and DSC studies on the origin of double melting peaks in poly(ether ether ketone)*. Polymer 2003;44: 8185e93.
74. *High-Temperature X-ray Diffraction Studies on the Crystalline Transitions in the α - and γ -Forms of Nylon-6*. C. Ramesh* and E. Bhoje Gowd. Division of Polymer chemistry, National Chemical Laboratory, Pune 411 008, India, 2001.
75. *Polymorphism in nylon 6/clay nanocomposites*. Tzong-Ming Wu, Chien-Shiun Liao, Department of Material Science and Engineering, Shou University, Hsueh-Cheng Rd. Ta-Hsu Hsiang, Kaohsiung County, Taiwan 84008 Republic of China.
76. Kornfield J, Kimata S, Sakurai T, Nozue Y, Kasahara T, Yamaguchi N, Karino T, Hibayama M. *Molecular aspects of flow-induced crystallization of polymers*. ProgTheor Phys Supp 2008:10–6
77. *The impact resistance of composite materials---a review*, W.J.Cantwell and J. Orton, Ecole Polytechnique de Lausanne, Switzerland Virginia Polytechnic Institute and State University, USA.
78. *Impact and delamination failure of woven-fabric composites*, Jang-Kyo Kim, Man-Lung Sham, Hong Kong University of Science & Technology, Department of Mechanical Engineering, Clear Water Bay, Hong Kong.
79. *Mechanism of fracture of short glass fibre-reinforced polyamide thermoplastic*. NORIO SATO, TOSHIO KURAUCHI, SHIGEYUKI

SATO, OSAMI KAMIGAITO. Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc., Nagakute-cho, Aichi-gun, Aichi, 480-11, Japan

80. Gong Y, Liu A, Yang G. *Polyamide single polymercompositesprepared via insitu anionicpolymerization of ϵ -caprolactam*. Compos Part A Appl Sci Manufact2010;41:1006e11
81. *Microstructural Efficiency and Fracture Toughness, of Short Fiber/Thermoplastic Matrix Composites*. K. Friedrich, Technical University Hamburg-Harburg, Polymer & Composites Group.
82. Tanrattanakul V, Sungthong N, Raksa P. *Rubber toughening of nylon 6 with epoxidized natural rubber*. Polym Test 2008;27:794e800.
83. Yu ZZ, Ke YC, Ou YC, Hu GH. *Impact fracture morphology of nylon 6 toughened with a maleated polyethylene-octene elastomer*. J ApplPolym Sci 2000;76:1285e95.
84. *Effect of glass fiber surface chemistry on the mechanical properties of glass fiber reinforced, rubber-toughened nylon 6*. D.M. Laura, H. Keskkula, J.W. Barlow, D.R. Paul. Polymer 2002
85. Meerten, Y., Swolfs, Y., Bates, J., Gorbatikh, L. and Verpoest, I. (2015) 'Penetration impact testing of self reinforced composites', Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Vol. 68, pp. 289-295.
86. *Failure of Compression-Loaded Multidirectional Composite Laminates*, Mark J. Shuart, NASA Langley Research Center, Hampton, Virginia,AIAA JOURNAL VOL. 27, NO. 9.